Rok VI. grudzień 1948 Nr 12

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ
Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce,
Polskiego Towarzystwa Chemicznego
oraz
Instytutu Chemicznego

miesięcznik

N. O. T. REPREZENTUJE OPINIĘ I INTERESY POLSKIEGO ŚWIATA TECHNICZNEGO.

Zapisz się na członka
Stowarzyszenia Inżynierów i Techników
Przemysłu Chemicznego w Polsce!

Redakcja
Administracja

Gliwice
Łabędzka 11 a

CENA NINIEJSZEGO ZESZYTU 100 ZŁ.

Z zasiłku Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego.

Treść numeru:

Str.

„PRZEGLĄD CHEMICZNY"

REVUE CHIMIQUE MENSUELLE

organe

de l'Association des Ingénieurs et Techniciens
de l'Industrie Chimique en Pologne,
de la Société Chimique de Pologne,

et

de l'Institut Chimique

Année VI | Décembre 1948 | № 12

TABLE DES MATIÈRES

Rédaction: GLIWICE, 11 a, rue Łabędzka
Haute Silésie, P o l o g n e.

Rok VI grudzień 1948 Nr 12

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ

Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce, Polskiego Towarzystwa Chemicznego

oraz

Instytutu Chemicznego

Komitet Redakcyjny: BŁASIAK Eugeniusz, BOBROWNICKI Włodzimierz, JOSZT Adolf, LEŚNIAŃSKI Wacław, FUKAS Tadeusz, STARCZEWSKA — CHORĄŻYNA Halina, SZAFNICKI Józef, WAJKGOT Franciszka, WĘĘK Mieczysław, ZMACZYŃSKI Aleksander, ŻEROMSKI Stanisław.

Dr inż. Michał Chorąży

Wspomnienie pozgonne.



W dniu 11 listopada 1948 r. odszedł na zawsze Dr Inż. Michał Chorąży, Doc. Politechniki Warszawskiej, Dyrektor techniczny Głównego Instytutu Paliw Naturalnych, Dyrektor Działu Chemicznej Przeróbki Węgla Instytutu Naukowo-Badawczego Przemysłu Węglowego oraz Dyrektor Działu Chemicznej Przeróbki Węgla w Centralnym Zarządzie Przemysłu Węglowego. Odszedł nieoczekiwanie, opuszczając odpowiedzialny posterunek pracy badawczej i administracyjnej, młody, bo zaledwie 44 lata liczący, wybitny specjalista i niezastąpiony badacz natury chemicznej i fizykochemicznej węgla i paliw stałych w ogóle. Odszedł w chwili, gdy się odkrywały rozległe perspektywy rozwoju badań własnych i kierowanych, zmierzających do najlepszego wyzyskania podstawowego surowca, jakim w Polsce jest węgiel i koks.

Dr M. Chorąży ukończył Politechnikę Lwowską, specjalizował się u prof. S. Pilata, najlepszego znawcy chemii i technologii nafty i jej przetworów. W pracowni prof. Pilata wykonał pracę dyplomową p. t. „Destylacja olejów smarnych w wysokiej próżni". W r. 1927 otrzymał dyplom inżyniera chemika.

Młody, ale wówczas już wnikliwy, uczony potrafił przejąć bogatą spuściznę po nieżyjącym dziś profesorze, nabrał szybko cech naukowca i dobrego eksperymentatora.

W r. 1928 opuszcza Lwów i przenosi się do Działu Węglowego Chemicznego Instytutu Badawczego w Warszawie. Staje do pracy z najbliższym swym przyjacielem drem Błażejem Rogą, z którym nie przestają go łączyć serdeczne stosunki głębokiej przyjaźni do końca Jego życia. W r. 1928 nowo - utworzony Dział Węglowy Chem. Inst. Badawczego rozpoczynał stawiać pierwsze swe kroki, był bez wyraźnego swego oblicza. Dwaj inżynierowie lwowscy mieli przez szereg prac, prowadzonych z najwyższym przejęciem się i oddaniem, nadać mu wyraźne oblicze placówki specjalizującej się w badaniach własności fizyko - chemicznych węgli polskich, a częściowo też zagranicznych. Zaprawiony jeszcze we Lwowie do szczegółowych studiów literatury, krajowej i zagranicznej Chorąży stał się wkrótce znawcą chemii, a następnie również fizyko - chemii węgla kamiennego i paliw stałych w ogóle. Interesowało go też od dawna zagadnienie koloidalnej natury węgli.

Badania rozwijały się od razu w kilku kierunkach. Przede wszystkim wspólnie z B. Rogą prowadzone były badania nad brykietowaniem miału węglowego bez lepiszcza (1928—1929). Oznaczone zostały temperatury i ciśnienia optymalne, w których proces brykietowania doprowadzić może do wyników zadawalających. Badania te drukowane w czasopismach fachowych polskich i zagranicznych cytowane są obecnie we wszystkich monografiach i podręcznikach jako podstawowe i najbardziej wyczerpujące przedmiot. Jednocześnie z tymi badaniami, posługując się przyrządem do oznaczania punktów zapłonienia węgli, koksu i w ogóle paliw stałych, wykrywa Chorąży zależność pomiędzy temperaturą zapłonienia węgli drzewnych, a najwyższą temperaturą, która panowała podczas zwęglania drzewa w piecu. Poznanie tej zależności nie doprowadziło w Polsce do jakichkolwiek zastosowań praktycznych, natomast w dwa lata po ogłoszeniu prac Chorążego i Rogi Chemiczny Instytut Badawczy otrzymał wiadomość, wraz z wyrazami podziękowania, od jednej z wytwórni węgla drzewnego w Stanach Zjednoczonych o bezpośrednim zastosowaniu zarówno przyrządu, jak też wyników nad oznaczaniem temperatur zapłonienia węgli. Wytwórnia ta miewała dość częste pożary wskutek samozapłonu wagonowych ładunków węgla drzewnego. Po zapoznaniu się z pracą Chorążego i przeprowadzeniu doświadczeń podobnych do wykonanych przez niego, stwierdzono, że, w celu uniknięcia samozapłonu węgli drzewnych, należy utrzymywać w piecu pewną temperaturę nie niższą, aniżeli tę, w której temperatura zapłonu jest już za wysoka, aby mógł się wzniecić samorzutnie pożar.

Chorąży dokonał też obserwacji, potwierdzonej następnie przez obszerne prace M. Świderka, a następnie E. Berla z Darmstadtu, wykazujące, że węgle aktywne, otrzymywane z drzewa, posiadają również temperatury zapłonu zależne od najwyższej temperatury aktywacji. Stąd chemicy polscy mogli wyznaczać temperatury utrzymywane w piecach do aktywacji węgli do masek gazowych, oznaczając jedynie temperaturę zapłonu węgli aktywnych zagranicznych. W czasie, gdy w Chemicznym Instytucie Badawczym rozpoczęto pracę nad poznaniem natury fizyko - chemicznej węgli polskich, Chorąży zwrócił uwagę, na osobliwe zachowanie się węgli kamiennych wobec par pirydyny. Wówczas znane już były wyniki otrzymywane podczas ekstrakcji węgli kamiennych za pomocą pirydyny, nie znano jednak przebiegu sorpcji par pirydyny przez kopalne paliwa stałe. Chorąży przeprowadził systematyczne badania w tym kierunku. Rozszerzył je następnie na wyodrębnione odmiany petrograficzne tych węgli. W wyniku tych prac uzyskał szereg krzywych, wykazujących, jak wyraźnie zarysowuje się granica w zachowaniu się odmian petrograficznych w zależności od tego, z jakiego węgla zostały one wyodrębnione. Obserwacja Chorążego niewątpliwie wywarła wielki wpływ na wszystkich pracowników Chemicznego Instytutu Badawczego. Zespołowa praca, jaką wówczas prowadzono, wytwarzała atmosferę, w której każdy nowo zaobserwowany fakt interpretowany był przez cały zespół. Wyniki badań Chorążego niewątpliwie zadecydowały ostatecznie o poglądzie, który się wyraził w specyficznej interpretacji propozycji Marii Stopes, popartej przez wybitnego znawcę R. V. Wheelera. Propozycja M. Stopes polegała na tym, aby przyjąć, że każdy węgiel bitumiczny składa się z czterech odmian petrograficznych, witrytu, klarytu, durytu i fuzytu. Przyjęcie tego podziału węgli kopalnych jako złożonych z tych odmian petrograficznych mogło prowadzić do mylnej interpretacji, że wystarczy

ustalić skład danego węgla pod względem zawartości procentowych odmian petrograficznych, aby stąd móc wnioskować o własnościach tego węgla. Że w swoim czasie istniały tego rodzaju interpretacje, świadczy fakt, że Stopes i Wheeler musieli występować w prasie z wyjaśnieniami nieporozumień. Mimo te wyjaśnienia autorowie, do r. 1928 przynajmniej, nigdy wyraźnie nie wytłumaczyli swego własnego poglądu na to zagadnienie. W dziale węglowym Chemicznego Instytutu Badawczego wyzyskano szereg obserwacji własnych, w pierwszym rzędzie obserwacje Chorążego, aby stwierdzić, dla siebie przynajmniej, że dowolna odmiana petrograficzna wydzielona z jednego rodzaju węgla różni się pod względem swych własności zasadniczo od takiej samej odmiany wydzielonej z innego węgla. Uświadomienie sobie tego faktu wywarło niemały wpływ na dalszy rozwój prac Działu Węglowego i napewno wpłynęło na ukształtowanie się poglądów całej grupy pracowników, co się odbić musiało na ich dalszej działalności, gdy stanęli sami na czele tych lub innych koksowni, gazowni lub pokrewnych placówek technicznych.

W tym to właśnie czasie kształtowania się podstawowych poglądów na naturę fizykochemiczną węgli kamiennych rozpoczęli dwaj nieodłączni towarzysze pracy, M. Chorąży i B. Roga, szereg badań systematycznych nad uszlachetnianiem koksu otrzymywanego z węgli polskich. Praca ta trwała przez lat kilka i doprowadziła do szeregu komunikatów ogłoszonych w l. 1931—1933. Poznano wpływ każdego niemal czynnika, a więc prędkości wzrostu temperatury, ilości wody dodawanej do węgla, temperatury rozpoczęcia okresu t. zw. stanu plastycznego węgli itd. Opracowano również bardzo starannie laboratoryjną metodę badania własności koksów. Gdy B. Roga opuścił Dział Węglowy, obejmując kierownictwo koksowni w Rudzie Śląskiej, Chorąży nie ustawał w swej pracy nad zbadaniem przepuszczalności koksu, nad poznaniem różnicy w tej własności koksu górnośląskiego, oraz koksów otrzymywanych z węgli szlachetniejszych i do koksowania bardziej przydatnych. Poznał także warunki narastania warstw koksu, gdy pod wpływem wysokiej temperatury węgiel utraca resztki swego stanu plastycznego. Brał również żywy udział w pracach prowadzonych w Starachowicach nad otrzymywaniem koksu z węgli niespiekających i paku.

Już jako badacz o jasno zarysowanym obliczu, z własną techniką prowadzenia dociekań naukowych, udał się Chorąży w r. 1933—34 do Sheffield, aby w słynnej pracowni uniwersyteckiej R. V. Wheelera, prowadzonej przy współudziale wybitnego badacza R. A. Motta, zapoznać się z metodą racjonalnej analizy węgli. Po powrocie z Anglii ogłasza w r. 1934 pracę: „Analiza racjonalna węgli polskich według metody R. V. Wheelera". W karierze naukowej praca nad sorpcją par pirydyny była jego pracą doktorską, a racjonalna analiza węgli polskich została uznana za pracę habilitacyjną. Od r. 1934 zostaje docentem Politechniki Warszawskiej i przez kilka lat prowadzi wykłady zlecone z technologii koksownictwa. Po wojnie powołany jest na wykładowcę Politechniki Gliwickiej.

Potrzeba ludzi wybitnych na kierowniczych stanowiskach uniemożliwiła M. Chorążemu dalsze pozostawanie w Dziale Węglowym Ch. I. B. w charakterze zastępcy kierownika Działu. Obejmuje On w r. 1935 kierownictwo koksowni w Rudzie Śląskiej i rozpoczyna tu pracę nad realizacją własnych pomysłów polepszenia jakości koksu otrzymywanego z węgli górnośląskich. Buduje doświadczalną instalację do półkoksowania węgla i wkrótce uzyskuje wyniki dodatnie ze swych doświadczeń. Koksownia w Rudzie Śląskiej wypuszcza koks o wytrzymałości wyższej, niż koks wypuszczany poprzednio. Ulepsza również produkt, uboczny, siarczan amonowy przez powiększenie i należyte wykształcenie otrzymywanych kryształów.

Inwazja niemiecka przerywa jego prace. Zajmuje się wówczas eksploatacją torfu wspólnie z innymi kolegami, stroniąc oczywiście od tego, coby mogło nosić charakter jakiejkolwiek współpracy technicznej z okupantem.

Już w lutym r. 1945 wraca na Górny Śląsk i powołany zostaje do pracy nad odbudową zniszczonych warsztatów przemysłowych i nad budową Instytutu Węglowego.

Powstanie Instytutu Węglowego nakłada nań uciążliwe i odpowiedzialne zadania stworzenia z ruin i przy braku sił fachowych placówki naukowo - badawczej. Jako Dyrektor Działu Chemicznej Przeróbki Węgla Centralnego Zarządu Przemysłu Węglowego wkłada w to całą duszę i wszystkie swe siły poświęca pracy, będącej najbardziej ukochaną dziedziną, niemal podstawą Jego ofiarnego życia.

Pominiemy tu długą listę stanowisk, które musiał zająć, aby nieść pomoc wszędzie, gdzie się organizowało życie techniczne, naukowe, lub gdzie się nawiązywała współpraca z naszymi sąsiadami. We wspomnieniu tym chodzi przede wszystkm o przedstawienie dorobku naukowego uzyskanego przez M. Chorążego, zainicjowanego przez niego lub prowadzonego pod jego bezpośrednim kierownictwem.

Obejmując całość pracy wykonanej w okresie trzylecia, bo od 1945 do 1948 r., w Dziale Przeróbki Chemicznej Węgla Instytutu Naukowo-Badawczego Przemysłu Węglowego, można spostrzec wyraźnie, że M. Chorąży, jako jego kierownik miał na myśli szerokie rozwinięcie na terenie Polski badań nad wszyskim tymi zagadnieniami, które opracowano zagranicą już w czasie toczącej się wojny. W oparciu o wyniki tych prac dążył on do rozwinięcia własnej twórczości, podejmując badania oryginalne dostosowane do natury węgli polskich.

W okresie początkowym tematy prac były mimowoli związane z możliwościami odbudowującego się przemysłu węglowego oraz z postępującą budową nowej placówki badawczej, jaką jest dziś Dział Chemiczny Przeróbki Węgla Instytutu Węglowego. Placówka ta powstała na ruinach stworzonych przez systematyczny rabunek niemiecki, i na gruzach powstałych w czasie ustępowania wojsk niemieckich po ostatecznym ich złamaniu.

Temat ulepszania koksu, zbadania natury węgli pochodzących z Ziem Odzyskanych wypełnia w znacznym stopniu zakres prac prowadzonych w Biskupicach. Do tego doszły badania plastometryczne węgli, stopniowe uwodornianie węgli i badania ich spiekalności. Prace te były prowadzone jeszcze w toku odbudowy pracowni i kompletowania aparatury. Wynikały one konsekwentnie z rozwijającego się przemysłu węglowego i koksochemicznego oraz z nakreślonego planu sześcioletniego opartego na rozwoju tzw. kluczowych gałęzi przemysłu chemicznego w oparciu o węgiel, jako surowiec podstawowy.

Członkowie Komitetu Ścisłego Działu Przeróbki Chemicznej Węgla mieli możność zapoznania się z tymi planami. Doszły one do ich rąk niemal jednocześnie z tragiczną, i jakże niespodziewaną, wieścią o zgonie autora tych planów.

Najbliżsi przyjaciele zdawali sobie sprawę, że zdrowie od dawna nie dopisywało temu wybitnemu badaczowi i uczonemu. Wiedzieli, że walczy poważnie z chorobą, że szuka zapomnienia w pracy, aby o swojej fizycznej słabości móc nie myśleć. O walce wewnętrznej, jaką ze sobą toczył nigdy nie mówił. Starał się panować nad sobą, dając tym świadectwo bohaterstwa i niepomiernej siły woli.

W tragicznym dniu 10 listopada wiatr wiał mu wprost w oczy, siły go szybko opuszczały, a świadomość odmawiała posłuszeństwa. Wracał do domu walcząc po raz ostatni, jak przez całe swe życie, z własnymi opuszczającymi go siłami.

Umarł w kwiecie swego wieku, pełen myśli o tym co mu pozostaje do zrobienia. Może nie doceniał tego, jak wiele już zdziałał w ciągu krótkiego, ale jakże pracowitego życia.

Żegnamy Go w poczuciu, że spełnił swój obowiązek jak nikt, że ukochał swoją dziedzinę wiedzy i wytrwale do końca dni nad jej rozwojem pracował do ostatniego tchnienia, do ostatnich możliwości swych sił. Ukochanie idei dodawało Mu bódźca w Jego ofiarnej pracy.

Pamięć o Nim pozostanie wśród tych, którzy Go kochali, czcili i szanowali za prawość, nieskazitelność charakteru i za tę moc i siłę moralną, z której czerpał obficie podstawę Swego pracowitego żywota.

Cześć Jego świetlanej pamięci!

Wojciech Świętosławski.

Wykaz prac naukowych Dra inż. M. Chorążego

W. Świętosławski i M. Chorąży — **Z badań nad punktem zapłonienia węgli drzewnych**. Przemysł Chemiczny 12, 31 (1928); — **O chłonności par pirydyny przez odmiany górno-śląskiego węgla kamiennego**. Przemysł Chemiczny 12, 526 (1928).

W. Świętosławski, B. Roga i M. Chorąży — **O brykietowaniu miału węglowego bez użycia lepiszcza**. Przemysł Chemiczny 13, 2 (1929) i 13, 40 (1929; — **Brykietowanie miału półkoksowego i koksowego z użyciem węgla jako środka wiążącego**. Przemysł Chemiczny 13, 465 (1929).

W. Świętosławski i M. Chorąży — **Z badań nad wytrzymałością mechaniczną koksu górno-śląskiego.** Przemysł Chemiczny 14, 192 (1930).

M. Chorąży — **Charakterystyka fizyko-chemiczna węgli kamiennych na podstawie zdolności chłonienia par pirydyny**. Przemysł Cemiczny 15, 233 i 257 (1931).

W. Świętosławski. M. Chorąży i B. Roga — **Z badań nad poprawą jakości koksu górno-śląskiego.** Cz. I. Przemysł Chemiczny **16**, 49 (1932) i Przegląd Górniczo-Hutniczy **24**, 2 (1932). Cz. II. Przemysł Chemiczny **16**, 55 (1932) i Przegląd Górniczo-Hutniczy **24**, 92 (1932). Cz. III. Przemysł Chemiczny **16**, 73 (1932). Cz. IV. Przemysł Chemiczny **16**, 121 (1932) i Przegląd Górniczo-Hutniczy **24**, 363 (1932). Cz. V. Przemysł Chemiczny **16**, 141 (1932). Cz. VI. Przemysł Chemiczny 16, 188 (1932) i Przegląd Górniczo-Hutniczy 24, 429 (1932). Cz. VII. Przemysł Chemiczny 17, 25 (1933).

M. Chorąży — **Analiza racjonalna węgli polskich według metody R. V. Wheelera.** Przemysł Chemiczny 18, 354 (1934); — **Przyczynek do poznania węgli spiekających i niespiekających**. Przemysł Chemiczny 18, 354 (1934).

W. Święto sławski i M. Chorąży — **Przepuszczalność koksu metalurgicznego jako jego cecha charakterystyczna**. Przemysł Chemiczny 18, 574 (1934); — **Z badań nad otrzymaniem półkoksu i koksu z węgli niespiekających**. Przemysł Chemiczny 18, 579 (1934).

M. Chorąży i T. Chmieliński — **Z badań nad procesem tworzenia się koksu**. Przemysł Chemiczny 19, 113 (1935).

M. Chorąży — **O poprawie jakości koksu górno-śląskiego przez zastosowanie dodatku półkoksu I**. Przemysł Chemiczny 27, 227 (1938) i Przegląd Górniczo-Hutniczy 30, 438 (1938).

B. Roga i M. Chorąży — **Wykorzystanie gazu koksowniczego dla gazyfikacji kraju**. Przegląd Górniczo-Hutniczy 30, 409 (1938) i Przegląd Chemiczny 2, 429 (1938).

M. Chorąży — **Przegląd rozwoju koksownictwa w Polsce w latach 1922 — 1938**. Przegląd Chemiczny 3, 116 (1939).

M. Chorąży — **Aktualne zagadnienie polskiego przemysłu koksowniczego**. Przegląd Górniczy 1 (32), 165 (1945); — **Badania nad możliwością magazynowania niektórych węgli koksujących Polskiego Zagłębia Węglowego**. Przegląd Górniczy 1 (32), 307 (1945); — **Chemiczna przeróbka węgla w ramach planu 3-letniego**. Przegląd Górniczy 2 (33), 23 (1946).

M. Chorąży i W. Kijewski — **Wpływ dodatku węgla dolno-śląskiego z kopalni Victoria na jakość koksu z węgli górno-śląskich**. Przegląd Górniczy 3 (34) 685 (1947) i Biuletyn INBPW. Komunikat nr 14 (1947).

M. Chorąży i W. Olpiński — **Badania nad zastosowaniem półkoksu z węgli górno-śląskich do napędu samochodów**. Biuletyn INBPW, tom 1, str. 65, Komunikat nr 9 (1947).

M. Chorąży, J. Nadziakiewicz i T. Kozłowski — **Z badań nad poprawą jakości koksu z węgli Polskiego Zagłębia Węglowego**. — **Badania węgli kamiennych metodą plastometryczną**. Biuletyn INBPW. Komunikat nr 19 (1947); — **Charakterystyka węgli koksujących z Polskiego Zagłębia Węglowego**. Biuletyn INBPW, Komunikat nr 29 (1948).

Przyczynek do charakterystyki węgli koksowniczych Zagłębia Wałbrzyskiego. — Praca zbiorowa wykonana w Dziale Chemicznej Przeróbki Węgla Instytutu Naukowo - Badawczego Przemysłu Węglowego w Wałbrzychu pod kierunkiem dra inż. M. Chorążego. Biuletyn INBPW, Komunikat nr 30 (1948).

M. Chorąży i K. Tomków — **Wpływ ogrzewania w atmosferze różnych gazów na przebieg stanu plastycznego węgli kamiennych**. Biuletyn INBPW, Komunikat nr 31 (1948).

WACŁAW LEŚNIAŃSKI

Postępy przemysłowej syntezy organicznej

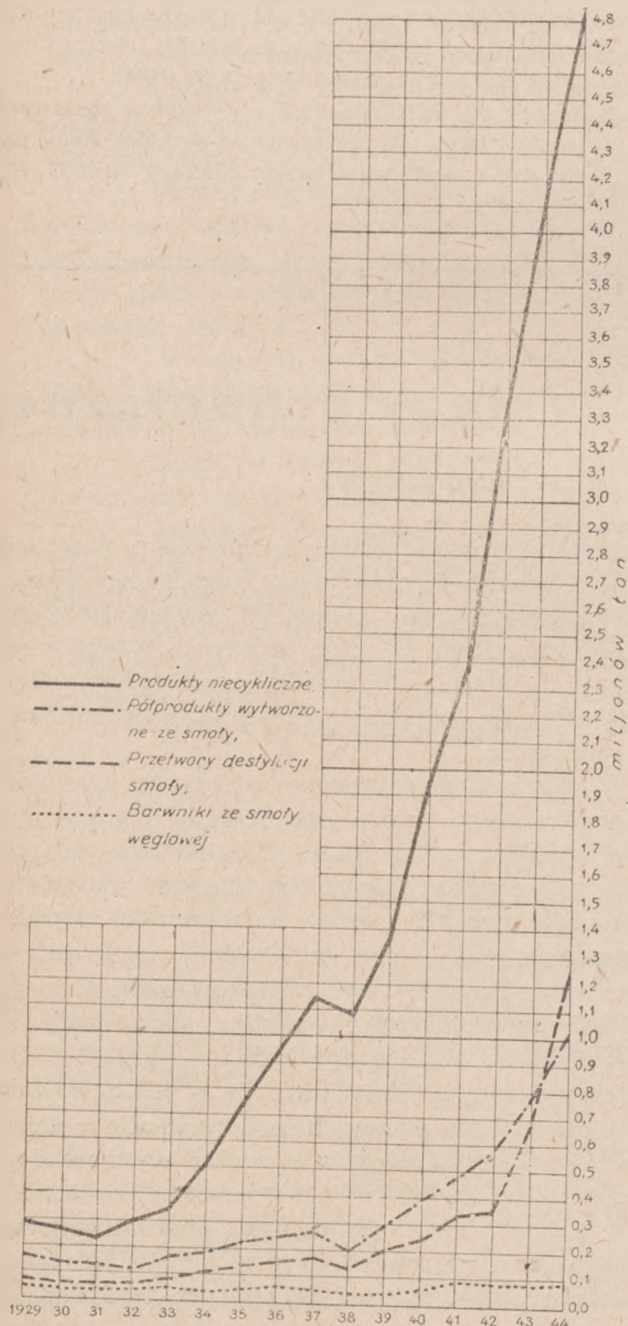
Les progrés de la synthèse industrielle organique.

Syntetyczny przemysł organiczny stanowi istotnie wcale odrębną dziedzinę przemysłu chemicznego. Jedną z cech, wyróżniających tę produkcję od innych, pokrewnych działów wytwórczości chemicznej, wydaje mi się wysoki stopień wzajemnej zależności należących tu poszczególnych rodzajów fabrykacji, wskutek czego cały zespół fabrycznej syntezy organicznej przedstawia zawiły splot genetycznie z sobą w stopniu o wiele wyższym powiązanych procesów, niż to obserwujemy w innych działach przemysłu chemicznego. Tutaj spotykamy chyba najwięcej przykładów fabrykacji w wielu punktach z sobą sprzężonych, w których wytwór jednego procesu bywa z kolei materiałem wyjściowym dla innych produkcyj, dających ze swej strony znowu substrat dla reakcji wyższego stopnia uszlachetnienia i tak dalej. W tym właśnie przemyśle najczęściej mamy do czynienia z takim wielostopniowym uszlachetnianiem pierwotnego surowca podstawowego, przy chemicznym współdziałaniu szeregu innych przetworów pośrednich. Niemal każdy wytwór przemysłu syntetycznego bywa zarazem właściwie półproduktem, staje się bowiem źródłem nowych wytworów, dzięki tkwiącej w nim indywidualnej, charakterystycznej reaktywności. Gdy ta wreszcie w toku przejść, osłabnie, wówczas produkt niejako wyłącza się z przemysłu chemicznego, a przechodzi do zakresu technologii mechanicznej, np. jako organiczne sztuczne tworzywo. Wtedy w postaci chemicznie już prawie niereaktywnej, oddaje usługi w charakterze „materii", na pozór „niezmiennej".

W rezultacie tej pewnej odrębności przemysłu syntetycznego miarą jego postępu nie powinna być wyłącznie normalna, kilogramowa statystyka wytwórczości, ale należy tu raczej uwzględnić ponadto przyrost stopnia różnorodności, wyrażony np. liczbą nowych indywiduów chemicznych, w rozważanym okresie produkowanych. Taki jakościowy probierz oceny postępu będzie tutaj stosowniejszy, niż dogodny i łatwiej dostępny, ilościowy materiał statystyki. Nie w takim bowiem stopniu i dostatecznie słusznie informuje o wartości produkcji syntetycznej ciężar wytworzonego materiału, co pewne „imponderabilia", tkwiące w nim w postaci oryginalnego, przestudiowanego pomysłu chemizmu fabrykacji i metodyki pracy, oraz wysiłku umysłu i rąk, dodane do wskazanego wagą ciężaru uszlachetnionego surowca. Owa większa precyzyjność syntetycznego przemysłu organicznego wyróżnia go z ogółu produkcji che-

micznej i domaga się szczególnego sposobu dla oceny jego osiągnięć.

Pamiętając o tym zastrzeżeniu co do względności i niedoskonałości statystyki produkcyjnej, spróbujmy mimo tego zobrazować rozwój ostatniego okresu przemysłu syntetycznego, z konieczności posługując się zestawieniami, wyrażonymi w jednostkach ciężarowych. Z braku dostatecznie jednolitej statystyki produkcji światowej, choćby krajów najbardziej uprzemysłowionych, biorąc następnie pod uwagę ten fakt, iż w okresie sprawozdawczym większość państw uległa wojennym zniszczeniom, zmuszony jestem oprzeć się na statystyce przemysłu Stanów Zjednoczonych Am. Półn., jako dość jednolitej, dziś dostępnej i mogącej w przybliżeniu dać obraz rozwoju przemysłu światowego w dziedzinie syntezy organicznej, w ubiegłym dziesięcioleciu.



Rys. 1

Wytwórczość syntetycznych produktów organicznych w Stanach Zjedn. Am. Pn. w okresie od r. 1929 do r. 1944.

Załączony wykres (rys. 1) wytwórczości syntetycznych produktów organicznych, pozwala stwierdzić dzięki wprowadzonemu pewnemu zróżnicowaniu, iż związki cykliczne, oparte na aromatycznym surowcu smoły węglowej, choć wykazują ustawiczną zwyżkę, to jednak zostały silnie zdystansowane przez produkty niecykliczne. Podkreśla to zwiększone znaczenie syntezy ciał alifatycznych, ponad pierwotnie czołową dziedziną syntezy związków aromatycznych, cyklicznych. Nie trzeba jednak podejrzewać zastoju w przemyśle opartym na związkach aromatycznych. Oto w okresie pięciolecia wojennego wytwórczość produktów ze smoły węglowej wzrosła z 393.000 ton metrycznych w r. 1939 do 1,331.000 t w r. 1944, a więc prawie 3 i półkrotnie. Natomiast godnym uwagi jest fakt ustalenia się na stałym poziomie produkcji barwników syntetycznych. Rozwój tego działu, dokonany w okresie pierwszej wojny światowej przez przemysł amerykański, po wyzwoleniu go od długotrwałej hegemonii przemysłu niemieckiego, obecnie zatrzymał się niemal na stałej wysokości, jeżeli oceniać go pod względem wyłącznie ilościowym.

Jako ilustrację rozwoju wytwórczości w zakresie syntezy aromatycznej można przytoczyć tabelaryczne zestawienie produkcji amerykańskiej w kilku poddziałach (tab. 1).

TABELA I.

Wytwórczość syntetycznych organicznych produktów ze smoły koksowniczej w Stanach Zjednoczonych Am. Pn.

	Tony metryczne Rok 1939	Rok 1944	Wzrost stosun.%
Półprodukty	275.408	993.064	360%
Barwniki	54.517	68.787	126
Barwne laki i pigmenty	8.234	8.284	100,6
Środki lecznicze	6.889	17.429	253
Pachnidła syntetyczne	2.426	5.319	219
Chemikalia dla gumy	13.592	33.616	247
Różne	31.607	204.943	648
Razem	**392.673**	**1,331.442**	Sr. **339%**

Dla chemicznej produkcji związków niecyklicznych w tym samym czasie przypada: **1,338.000 t** za rok 1939, **4,830.000 t** za rok 1944, czyli **361%** wzrostu.

Dla porównania rozpatrzmy tzw. ciężki przemysł nieorganiczny w jego kilku ważniejszych pozycjach, podanych w drugiej tabeli:

TABELA II.

Wytwórczość ważniejszych produktów chemicznych nieorganicznych w Stanach Zjednoczonych Am. Pn.

	Tony metryczne Rok 1939	Rok 1944	Wzrost stosun.%
Kwas siarkowy (100%)	4,990.000	8,980.000	180%
Węglan sodowy	2,706.000	4,281.000	158
Wodorotlenek sodowy	930.000	1,719.000	185
Chlor	467.000	1,143.000	245

Z obu zestawień widać, jak pod względem ciężarowym jest znikomy przemysł organiczny syntetyczny, wobec ciężkiego przemysłu nieorganicznego; tonażowa produkcja syntetycznych chemikaliów organicznych niecyklicznych wynosi w sumie tyle, co wytwórczość samej tylko sody, a synteza aromatyczna ogółem odpowiada wagowo zaledwie wytwórczości sody żrącej. Cała więc produkcja tych tylko dwóch podstawowych związków sodowych ciężarowo równa się fabrykacji wszystkich, tak wymyślnych i zróżniczkowanych wytworów precyzyjnego przemysłu syntetycznego. Ponadto uderza silniejsza tendencja wzrostowa przemysłu syntetycznego organicznego w okresie pięciolecia wojennego, w porównaniu z wzrostem. dokonanym w tym samym czasie przez przemysł nieorganiczny. Tonaż produkcji organicznej wzrósł 3,56 razy, a przytoczonych głównych chemikaliów nieorganicznych tylko 1,77 razy.

Oprócz tej oceny przybliżonej, opartej na datach statystyki wagowej, możemy dla naszego celu posłużyć się zestawieniem wartości pieniężnej całego przemysłu chemicznego w Stanach Zjednoczonych Am. Pn. (tab. III).

TABELA III.

Wartość produkcji chemicznej Stanów Zjedn. Am. Pn.

	Miliardy dolarów Rok 1939	Rok 1944	Wzrost stosun.%
Chemikalia i pokrewne	3,800	8,000	210
Guma	0.740	2.800	378
Skóra (garbowana, wykończona)	0,460	0,600	130
Ceramika, szkło	0,960	1,800	187
Celuloza, papier	1.140	2,100	184
Produkty naftowe i węgl.	2,960	5,600	189
Farbiarstwo i wykończ.	0,340	0,600	176
Inne przem. przetwórcze	0,700	1,300	186
Razem	**11,100**	**22,800**	Średnio: **205%**

W tym zestawieniu wartość syntetycznych chemikaliów organicznych wynosi: **455.500.000 dol.** za r. 1939 oraz **1.617.700.000 dol.** za r. 1944, a to oznacza przyrost w stosunku 100 : 355.

Z liczb tam podanych można wywnioskować, że w roku 1939 wartość pieniężna produkcji syntetycznej organicznej stanowiła 12% wartości ogólnej produkcji chemikaliów, natomiast w roku 1944 wynosiła już 21%. To również pozwala ocenić w pewnym stopniu rosnące znaczenie syntezy organicznej w przemyśle chemicznym lat ostatnich.

Z przytoczonej tu statystyki przemysłu chemicznego wynika, iż syntetyczna produkcja organiczna choć wagowo raczej znikoma w stosunku do t. zw. ciężkich chemikaliów nieorganicznych, to przecież pod względem wartości rynkowej dochodzi do 20% całej produkcji czysto chemicznej. Ponadto okazuje się, że w ostatnim okresie nastąpił intensywny wzrost przemysłowej syntezy organicznej w stosunku do innych działów wytwórczości chemicznej.

* * *

O postępach przemysłu syntetycznego został poinformowany polski świat chemiczny przed dwoma laty, podczas pierwszego po wojnie Zjazdu Chemicznego w Gliwicach, w świetnym i wyczerpującym referacie prof. Urbańskiego. Dziś na ten sam temat chcę dodać parę rysów ogólnych.

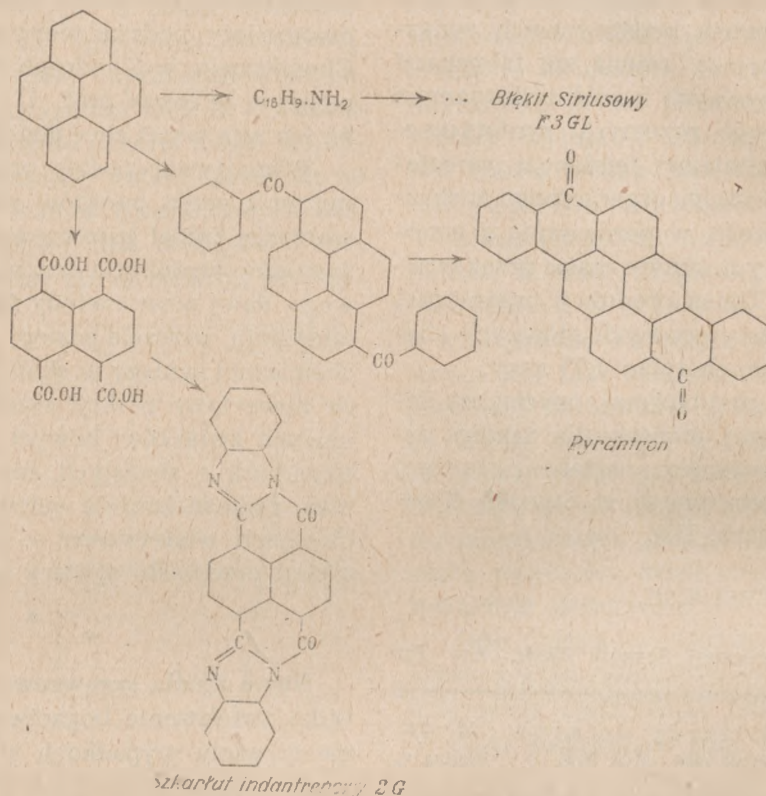
Rozpatrywać postęp przemysłu syntetycznego można z wielu punktów widzenia. Zarówno rozszerzenie źródeł surowcowych, jak udoskonalenie sposobów wydobycia istotnego materiału wyjściowego, dalej nowe metody fizykalnego rozdzielenia mieszanin, wreszcie postępy w dziedzinie procesów chemicznej syntezy w skali fabrycznej, czy w końcu nowe typy reakcji syntetycznych i skarbnica nowych związków, nowych ciał chemicznych, indywiduów o swoistych, nie spotykanych dotychczas, niejednokrotnie celowo zestawionych kombinacjach właściwości, — wszystko to obejmuje postęp przemysłu syntezy omawianego okresu.

* * *

Nowe źródła surowcowe przyniosły z sobą nie tylko zwiększenie bogactwa dostępnego surowca, ale w wielu wypadkach wywołały przestawienie metod produkcyjnych na dogodniejsze tory, dzięki charakterystycznej dla przemysłu chemicznego, a zwłaszcza w zakresie syntezy organicznej, właściwości, jaką jest „wielodrożność", wynikająca z tej zawiłej plątaniny więzów pokrewieństwa, dających się zauważyć pomiędzy poszczególnymi indywiduami. W rezultacie do tego samego produktu można dojść rozmaitymi drogami i to wychodząc z zupełnie różnych surowców.

W pierwszym okresie powstawania i rozrostu syntezy, głównym źródłem tego przemysłu była smoła pogazowa i koksownicza; stanowiła ona zasób surowca cyklicznego, aromatycznego. Współczesny przerób smoły węglowej wydobywa z niej coraz liczniejsze, dawniej w skali technicznej w ogóle niedostępne, składniki. Jako przykład (rys. 2) podam wielordzeniowy węglowodór pyren, który dawniej uważany za rzadki preparat okazowy stał się dziś materiałem dostępnym dla przemysłu barwnikowego. Służy on jako surowiec wyjściowy dla kilku światłoodpornych barwników z grupy „Siriusów" (np. Błękit F3GL), dla niektórych kadziowych, jak Szkarłat Indantrenowy 2G (przez kwas tetrakarbonowy naftalenu), lub Pyrantron, barwnik osiągalny dotąd na drodze okólnej przez metylo-antrachinon, a teraz dostępny z pyrenu przez kondensację z chlorkiem benzoilu. Jako drugi przykład rozwoju techniki prze-

robu smoły koksowniczej nasuwają się ulepszenia w izolowaniu poszczególnych zasad pirydynowych, jak pikolin, izomerycznych lutydyn i in. Substancje te znalazły dziś zastosowanie w syntezie alkaloidów, środków leczniczych (np. pochodnych kwasu nikotynowego), do wyrobu niektórych przyspieszaczy dla wulkanizacji gumy itd. Nawet wy, do niedawna wyrabiany wyłącznie z naftalenu smoły węglowej. Przy aromatyzacji stosowano przerób dwustopniowy; najpierw kraking katalityczny, celem wzmożenia zawartości aromatów, a w drugim stadium rozdzielenie za pomocą t. zw. „superfrakcjonowania" na wysokich, stupółkowych kolumnach oraz dwukrotnej destyla-



Rys. 2.
Niektóre przetwory pyrenu i beta-pikoliny.

proste węglowodory aromatyczne smoły węglowej, nauczono się wyodrębniać w ilościach technicznych, w stanie wysokiej czystości, zgodnie z kapryśnymi wymaganiami niektórych nowych procesów syntetycznych. Osiągnięcia te zawdzięczamy nowym, pomysłowym metodom fizykochemicznym, w szczególności destylacji azeotropowej. W dziedzinie tej także polska nauka wykazała swą żywotność, w monografii prof. Ś w i ę t o s ł a w s k i e g o, wydanej ostatnio także w języku angielskim (1945 r.). Z nowych źródeł surowcowych dla układów cyklicznych przybyły smoły z hydrowania węgla, a przede wszystkim ropa naftowa.

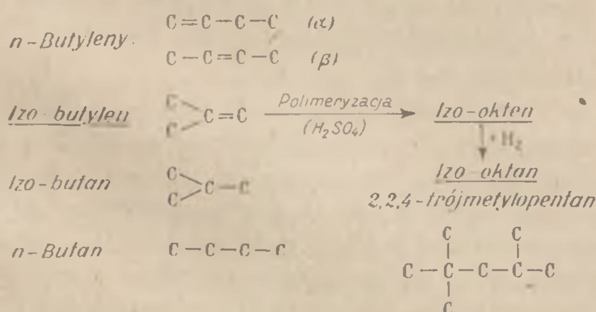
Zagadnienie aromatyzacji ropy, aktualne już od pierwszej wojny światowej (1914 — 1918) stało się znowu tematem wytężonych badań, a w ich następstwie także realnej produkcji. W Ameryce w oparciu o te gatunki naturalnej ropy, które zawierają stosunkowo dużo metylocykloheksanu i etylocyklopentanu, produkowano ostatnio wielkie ilości toluenu dla wyrobu trotylu. Z tego też źródła otrzymywano dużo ksylenów, zwłaszcza orto, przerabianego następnie na bezwodnik ftalo-

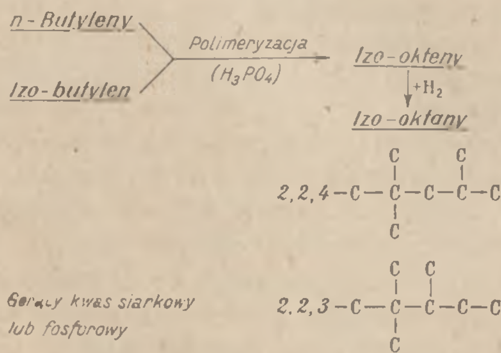
cji azeotropowej z alkoholem metylowym jako czynnikiem azeotropującym, a nakoniec rafinacji kwasem siarkowym lub kontaktem fosforowym. W Niemczech posłużono się dla tego celu syntetyczną benzyną F i s c h e r a i T r o p s c h a; przez katalityczne odwodornienie frakcji normalnego heptanu w temperaturze około 500° i ciśnieniu 15 atm na katalizatorze z tlenku chromu, otrzymywano fabrycznie toluen dla celów wojennych.

Dla syntezy związków niecyklicznych, jednym z głównych źródeł stała się ropa naftowa i gaz ziemny. W dawniejszym okresie rozbudowy przemysłu naftowego dostarczał on przeważnie niezdefiniowanych mieszanin węglowodorowych w postaci paliw, smarów, stałej parafiny. Stopniowo pojawiały się tendencje przekształcenia ropy w surowiec dla produkcji syntetycznych przetworów chemicznych. Poglądy na taką przyszłą rolę nafty i gazów ziemnych kiełkują od dawna w umysłach chemików. Jako jedną z pionierskich w tym zakresie przypomnę publikację ś. p. prof. K l i n g a, jednego z założycieli „Chemicznego Instytutu Badawczego". W redagowanym przez siebie piśmie „Metan" przed trzydziestu laty wskazywał na gaz

ziemny, jako podstawowy surowiec przyszłego przemysłu chemicznego. Dziś możemy stwierdzić słuszność tych przewidywań. Zwłaszcza ostatnie dziesięciolecie można nazwać istotnie okresem narodzin „petrochemii“.

Pozornie mogłoby się wydawać, iż oparcie syntezy organicznej o nieaktywne węglowodory parafinowe jest w pewnym stopniu „contradictio in adiecto“. Wszak dla syntezy potrzebny jest substrat o wystarczającej reaktywności, a tej właśnie są na ogół pozbawione parafiny. Otóż powstanie „petrochemii“ tj. syntez polegających na surowcu naftowym, wymagało przede wszystkim chemicznego uaktywnienia nafty. Do tego zmierzały metody krakingu, destylacji rozkładowej. Trzeba stwierdzić, iż metody krakowania rozwijały się powoli, wyczerpując początkowo uparcie wszelkie możliwości krakingu termicznego. Dopiero okres ostatni przyniósł racjonalniejsze rozwiązanie w postaci krakingu katalitycznego, a z nim wyższe wydajności reaktywnych węglowodorów nienasyconych, olefinowych, tudzież izo-parafin, skłonniejszych do przemian, niż parafiny normalne. Dostateczna wydajność prostych węglowodorów nienasyconych, w postaci gazów krakingowych, od C_4 do C_5, jako reaktywnych, a niskodrobinowych układów, stała się podstawą nowych procesów chemicznych. Główny nacisk tego przerobu leżał początkowo na syntezie paliw awiacyjnych, o wysokiej liczbie oktanowej. Jeszcze w okresie przedwojennym zastosowano tu przyłączanie alkylenów do izoparafin (rys. 3) przy uży-

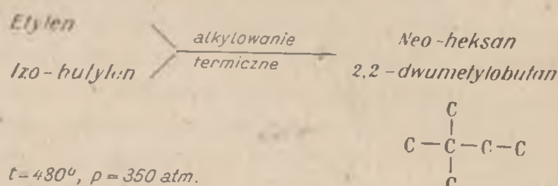




Rys. 3.
Syntezy paliw ciekłych z gazów krakingowych I.

ciu stężonego kwasu siarkowego lub fosforowego, jako czynnika kondensującego. Na skalę wielkoprzemysłową rozwinięto alkylowanie takie od roku 1940, specjalnie dzięki wprowadzeniu dogodnego środka kondensującego w postaci fluorowodoru względnie jego mieszaniny z fluorkiem boru. Ważniejsze systemy przerobu gazów krakingowych na wysokowartościowe paliwa podają załączone schematy (ryc. 3 i 4).





Rys. 4.
Syntezy paliw ciekłych z gazów krakingowych II.

W cokolwiek dalszym związku z przerobem gazów krakingowych na specjalne węglowodory płynne do zasilania motorów spalinowych, stoją metody katalitycznej dehydrogenacji butylenu, zmierzającego do otrzymania taniego butadienu dla syntezy kauczuku.

Dalszym rozwojem i niejako ukoronowaniem tych stopniowo doskonalonych sposobów, wynikłym z coraz dokładniejszego oczyszczania i superfrakcjonowania lekkich olefin, jest wreszcie oparcie całego zespołu reakcyj syntetycznych na izolowanych niskowęglowych olefinach, drogą oddziaływania pomocniczych surowców chemicznych, jak chlorowców, tlenu, tlenków azotu itp. Włączając na koniec do krakingu także składniki lżejsze, metan, etan i propan, stworzono w ostatnich czasach właściwą „syntezę petrochemiczną“, realizując w ten sposób program, nakreślony przed laty w teoretycznych marzeniach o rozbudowie syntezy organicznej na surowcu naftowym i gazów ziemnych.

Podobnie, jak dawniej było z acetylenem, który dał początek przemysłowej syntezie olbrzymiej rodziny ważnych pochodnych, tak teraz w coraz większym stopniu rozrastają się rodziny ważnych produktów chemicznych z etylenu, propylenu, butylenów itd. Należą tu liczne alkohole, estry, kwasy, aminy i analogiczne pochodne szeregu alifatycznego, będące znów skolei półproduktami dla licznych materiałów użytkowych i sztucznych tworzyw. Na naszym terenie w opracowaniu tej dziedziny mamy do zanotowania, oczywiście jeszcze z przedwojennego okresu, prace ś. p. prof.

K. Smoleńskiego nad przerobem etylenu i publikacje ś. p. E. Suchardy o bezpośrednim wytwarzaniu mrówczanów alkylowych z olefinowych węglowodorów benzyn krakowych.

Dla wciągnięcia do analogicznego cyklu syntez także metanu, jako najodporniejszego spośród wszystkich węglowodorów, musiały być zastosowane reakcje wysokotemperaturowej pyrolizy, aby tą drogą przemienić go w układ chemicznie reaktywny. W okresie sprawozdawczym zarówno w Niemczech (drogą reakcji w łuku elektrycznym), jak w Ameryce (za pomocą krakingu termicznego), otrzymywano już acetylen fabrycznie z metanu taniej, niż kosztowną metodą przez karbid.

Przy braku dostatecznych ilości naturalnej ropy naftowej stosował wojenny przemysł niemiecki około 250.000 t rocznie acetylenu, jako podstawowego surowca dla szeregu syntez. Z tego 70% pochodziło z węglika wapniowego, a 30% otrzymywano przez kraking węglowodorowych gazów. Podobno w roku 1942 z całej ilości wytworzonego acetylenu, t. j. z 233.520 t otrzymano w drodze przeróbki chemicznej w pierwszym rzędzie 325.100 ton aldehydu octowego, który następnie zużyto głównie do syntezy butadienu dla wyrobu kauczuku, oraz przetworzono na kwas octowy i szereg innych pokrewnych chemikaliów; pozostałe ilości acetylenu zużyto głównie do syntez winylowych, otrzymując chlorku winylu 18.000 t, octanu winylu 10.200 t, eterów winylowych 2.400 t, oraz ubocznie rozmaitych chloropochodnych 13.000 t. Produkty winylowe zostały zużyte do wyrobu rozlicznych mas plastycznych.

Poza tym duże ilości acetylenu przerabiano w Niemczech na drodze katalitycznego uwodornienia na etylen, przeznaczając go przede wszystkim do wyrobu styrenu przez etylobenzen, a poza tym dla glikolu i szeregu pokrewnych związków. Tak więc zarówno węglik wapnia, jak i jego pochodna, azotniak, stanowiły ważny wyjściowy surowiec dla syntezy.

Decydujące dla przyszłości syntezy organicznej, rozszerzenie podstawy surowcowej rozbudowuje się już od wielu lat, dzięki rozwojowi metod uwodornienia rozmaitych prostych materiałów węglowych. Ta dziedzina obejmuje dziś wręcz olbrzymi już zasięg. Różnorodność metod uwodornienia wyraża się po pierwsze w rodzaju materiału przerabianego, już to w postaci kopalnych paliw stałych, już to ich wtórnych przetworów w postaci płynnej, już też naturalnych paliw ciekłych, a wreszcie w postaci gazowej, jako tlenku węgla. Dalej przez zmianę warunków reakcji i celowy ich dobór, a w szczególności przez zastosowanie odpowiednich temperatur, ciśnień i katalizatorów, uzyskano wielką rozmaitość ostatecznych produktów procesu uwodornienia. Przemysłowy rozwój tych metod datuje się w wielkiej skali od lat dwudziestu. Bezpośrednie uwodornienie węgla względnie mieszanin węgla z paliwami ciekłymi daje w rezultacie całą gamę połączeń węglowodorowych, parafinowych i olefinowych, zarówno ciekłych, jak gazowych i stałych. Jeszcze bardziej podatnymi do kierowanych przemian okazały się procesy uwodornienia tlenku węgla. Zarówno przez zmianę stosunku tlenku węgla do wodoru w mieszaninie wyjściowej, jak i przez lepsze sprecyzowanie zasadniczych warunków reakcji, a głównie przez dobór katalizatora, można z tlenku węgla produkować już to węglowodory, już też związki tlenowe, zwłaszcza alkohole. U jednych i drugich można dziś modyfikować w wcale szerokich granicach wielkość wytworzonych drobin, a także typ budowy, czy to łańcuchów prostych, czy rozkrzewionych, a nawet układów cyklicznych.

Można przewidywać, że rozpęd badawczy w tej dziedzinie wytworzony w okresie wojennym, utrzyma się nadal i rozwinie na szerokim froncie tej podstawowej syntezy. Dalsze systematyczne przestudiowanie nowych dziesiątek tysięcy różnych kombinacji katalizatorowych może uczynić metodę elementarnego uwodornienia głównym, istotnym źródłem surowca organicznego, w postaci najważniejszych, zasadniczych grup materiałów wyjściowych dla przyszłych faz rozwojowych przemysłu syntezy organicznej. Już z wyników lat ostatnich okazuje się, że syntezy uwodorniające mogą z powodzeniem zaradzić brakowi takich surowców organicznych, jak naturalnej ropy naftowej; pokazało się to w Niemczech podczas wojny, w okresie odcięcia wielkich światowych źródeł nafty.

W tym zestawieniu postępów w zakresie surowcowym nie powinno braknąć wzmianki o najstarszym typie materiałów wyjściowych dla przemysłu organicznego, to jest o **naturalnym surowcu**, zwłaszcza **roślinnym.** I tak nadal surowcem dla celulozy są produkty naturalne. Rozszerzenie produkcji tego materiału, o gwałtownie rosnącym zapotrzebowaniu, stało się teraz palącym zagadnieniem ekonomicznym. Aby zaradzić tym brakom projektuje się uprawę szybko rosnących gatunków roślin i drzew, jako przyszłych surowców dla celulozy. W ogóle nie ustają poszukiwania w tym zakresie. Część zapotrzebowania celulozy dla włókiennictwa może pokryć produkcja nowszych włókien sztucznych pełnosyntetycznych, nie wymagających surowca celulozowego.

Podobne trudności spotykamy w dziedzinie naturalnego kauczuku, rozwiązywane przez kulturę nowoodkrytych roślin kauczukonośnych w Rosji Sowieckiej (kok-sagis) i w Ameryce (guayule).

Ogromne braki surowcowe odczuwa szczególnie przemysł tłuszczowy w produkcji nasion oleistych. Mówiąc o tym nie podobna jednocześnie

zapomnieć o tym zdumiewającym paradoksie, iż fabryki olejów roślinnych w Chinach rozbudowały ostatnio duży przemysł t. zw. wegetabilnej gazoliny i wegetabilnego oleju dieslowskiego, wytwarzając je z cenionego w lakiernictwie oleju drzewnego, czyli tungowego. Przez termiczny lub katalityczny kraking tego naturalnego oleju, albo sporządzonych zeń mydeł, otrzymuje się około 70% destylatu węglowodorowego, z zawartością 25% gazoliny. Niemal równocześnie znowu syntetyczny przemysł niemiecki wytwarzał sztuczne oleje tłuszczowe przez katalityczne utlenianie syntetycznych wyższych węglowodorów parafinowych (stałej parafiny) i następną estryfikację powstających kwasów za pomocą również syntetycznej gliceryny.

Poza izolowaniem celulozy drzewnej nie ustają usiłowania około wyzyskania ligniny, jako drugiego ważnego składnika drewna. Rozpoczęto wydobywanie ligniny przez wykwaszanie odpadkowego ługu czarnego z fabrykacji celulozy sodowej; do zneutralizowania ługu służy tu dwutlenek węgla. Lignina może być użyta jako surowiec dla wyrobu niektórych mas plastycznych. Pojawiły się ponadto pomysły zmierzające do zupełnie odmiennego sposobu chemicznej przeróbki drewna, przez uwodornienie pod wysokim ciśnieniem w środowisku słabo alkalicznym; możnaby przez to osiągnąć bardziej zachowawcze wyodrębnienie celulozy, przy równoczesnym przeprowadzeniu ligniny w ciekłe węglowodory i alkohole. Także w produkcji celulozy siarczynowej zaczęto teraz stosować z powodzeniem zamiast wapniowego siarczynu, ługi z magnezji albo z amoniaku, a to z uwagi na korzystniejszą regenerację ługów posulfitowych. Warto tu także wspomnieć o rozszerzeniu zastosowań odpadkowego ługu posulfitowego. Do nowych zalicza się zrealizowanie wytwórczości waniliny z zawartej w tym odpadku ligniny. Pod względem ilościowym jest to co prawda zbyt drobny sukces, gdyż przerobienie rocznej produkcji odpadkowego ługu sulfitowego w Stanach Zjednoczonych pozwoliłoby pokryć zapotrzebowanie waniliny całego świata na setki lat.

Szereg odpadkowych materiałów rolniczych, a więc np. łuski owsa, ryżu, tudzież kaczany kukurydzy wyzyskuje się w coraz większych ilościach dla wyrobu furfurolu (10% wydajności), używanego do syntezy niektórych tworzyw sztucznych, a także przerabianego drogą redukcji na alkohol furanowy. Pozostałość po wydobyciu furfurolu, podobnie zresztą jak inne tego typu odpadki włókniste, również zużytkowuje przemysł mas plastycznych, w tym wypadku już tylko w roli wypełniaczy mechanicznych.

Z pośród białkowych surowców naturalnych, pojawiło się jako nowy materiał białko z fasoli sojowej. Wydobywa się go dla produkcji pewnej odmiany włókna sztucznego, półsyntetycznego.

Obraz postępów przemysłu syntetycznego od strony rozszerzenia zakresu surowców wyjściowych byłby niezupełny, gdyby pominąć zagadnienie **surowców pomocniczych**, istotnych przecież dla produkcji chemicznej. Oczywiście rozszerzono ogromnie zakres, stosowanego jako czynnik przeróbczy, niematerialnego surowca pomocniczego, tj. energii w jej rozmaitych postaciach. Na wzmiankę przynajmniej zasługuje rozwój metod fotochemicznych w syntezie przemysłowej, czego przykładem może być sulfonowanie z równoczesnym naświetlaniem przy wyrobie środków myjących t. zw. mersoli. Ale poza tym obok rozlicznych już od dawna używanych chemicznych środków pomocniczych, pojawiły się ostatnio nowe, niezwykłe. Z wielu względów, już zresztą tu omawianych, naczelne miejsce wśród pomocniczych środków przemysłu syntetycznego zajmuje wodór. Warto zdać sobie sprawę z tego, że pomiędzy innymi produkuje się go także w dużym stopniu z metanu. Tak więc i tutaj splata się przemysł organiczny z nieorganicznym; jeno tym razem zmieniają się ich role, bo materiał organiczny staje się surowcem dla produkcji nieorganicznej.

Z innych elementów, obok chloru od dawna w tych celach używanego, jako środek do wstępnego zaatakowania niezbyt czynnych surowców węglowodorowych, pojawia się i wchodzi w przemysłowe użycie najlżejszy chlorowiec, to jest fluor, wraz z prostymi swymi pochodnymi, fluorowodorem i fluorkiem boru. Techniczna dostępność tych ciał, tak silnie atakujących wszystkie niemal tworzywa, jest imponującym osiągnięciem dzisiejszego przemysłu budowy aparatury chemicznej. Wprowadzenie fluoru do drobiny organicznej daje na ogół związki o niespotykanej dotychczas w chemii organicznej odporności chemicznej; zastosowanie ich wynika właśnie z tej cechy, jakkolwiek do rozwoju chemii organicznych pochodnych fluorowych przyczyniły się raczej intensywne poszukiwania, przedsięwzięte dla celów wojennych.

Spośród pierwiastków egzotycznych dla akademickiej chemii organicznej ostatnio również krzem wszedł w poczet ważnych elementów technicznej syntezy organicznej. W postaci czterochlorku krzemu lub w postaci elementarnej służy jako pomocniczy surowiec nieorganiczny do syntezy mieszanych związków, łączących w drobinie charakter ciała organicznego z mineralnym. Są to nowe tworzywa sztuczne, zwane silikonami.

Coraz głębiej w istotę produkcji syntetycznej wkraczające katalizatory, biorąc w niej udział, ale nie wchodząc ostatecznie w skład samego wytworu reakcji, stanowią mimo swego, jakby niematerialnego, użycia coraz ważniejszy surowiec po-

mocniczy. Spotykamy wśród nich prawie wszystkie pierwiastki układu okresowego. Z nowszych czynników katalitycznych, trzeba wymienić acetylenki niektórych metali, których użycie umożliwiło Reppemu szereg nowych syntez; chodzi tu o włączenie acetylenu do drobiny reaktywu z wytworzeniem połączeń alkinowych, a więc charakteryzujących się potrójnym wiązaniem międzywęglowym. Z reakcji tych wynikła nowa, dogodniejsza metoda otrzymywania z acetylenu butadienu dla sztucznego kauczuku; wprowadzono ją przed kilkoma laty w Niemczech, obok starszej cokolwiek metody, przechodzącej od acetylenu do butadienu przez aldehyd octowy.

* * *

Z kolei chciałbym zwrócić uwagę na **rozwój metod chemicznego uszlachetniania surowca organicznego.** W niniejszym przeglądzie rozpatrzę krótko kilka ulepszeń z zakresu syntezy półproduktów, aby scharakteryzować najogólniejsze tendencje rozwojowe przemysłu syntetycznego.

W zakresie **metodyki chlorowania** jest interesującą nowością użycie niskotopniejących mieszanin chlorków metalicznych (np. sodowego, wapniowego i glinowego), jako ośrodka, w którym odbywa się reakcja między surowcem organicznym a chlorem. Oba składniki są wprowadzane do stopu równocześnie w temperaturze między 250 a 450°. W tych warunkach np. chlorowanie etanu daje mieszaninę chlorku etylowego i chlorku winylu.

Zostały ustalone i bliżej zbadane warunki, od jakich zależy wynik chlorowania takich surowców, jak proste olefiny. Pracując w wyższych temperaturach (do 600°) można zupełnie ograniczyć w wytworach chlorowania propylenu związek dwuchlorowy, jako normalny wynik niskotemperaturowej addycji, a natomiast uzyskać bardzo wysoką wydajność nienasyconego chlorku allylowego.

Pyroliza perchloroetanu, materiału odpadkowego przy wielu chlorowaniach, a z uwagi na jego stan skupienia mało użytecznego, została wyzyskana do otrzymywania płynnego czterochloroetylenu C_2Cl_4. Wydzielający się przy tym chlor można zużyć do dalszego chlorowania etylenu lub acetylenu.

W zakresie chlorowania za pomocą chlorku sulfurylu, stwierdzono katalityczne działanie dodatku nadtlenków organicznych. Podczas gdy na cykloheksan w temperaturze wrzenia nie działa sam chlorek sulfurylu, szczególnie w nieobecności promieni aktywnych, to ślady nadtlenku benzoilu umożliwiają przeprowadzenie reakcji w ciągu krótkiego czasu. Metoda ta nadaje się zwłaszcza do chlorowania w łańcuchu bocznym.

Znamiennym w pewnym stopniu szczegółem może być pojawienie się w okresie sprawozdawczym kilku patentów niemieckiej I. G. na temat ulepszenia aparatury do chlorowania, zastrzegających użycie warstwy drobnoziarnistego materiału ceramicznego, jako przestrzeni reakcyjnej, w obrębie której odbywa się mieszanie surowca organicznego z chlorem, celem zapobieżenia wybuchom. Ten sam pomysł był w r. 1917 przedstawiony w patencie polskim prof. I. Mościckiego, a w ćwierć wieku później podany jako sukces nauki niemieckiej.

Dla wyrobu **syntetycznego fenolu,** obok innych metod nowszych, opartych o chlorobenzen, zwłaszcza metody Raschiga, wciąż dominuje metoda sulfonacyjna, związana z następnym stapianiem alkalicznym. Nowoproponowane technologiczne ukształcenie tej idei stosuje sulfonowanie w parach obojętnych węglowodorów, jako czynnika usuwającego wodę reakcyjną, w miejsce dawniej w tym charakterze używanego nadmiaru benzenu. Proces stapiania z ługiem nowy system prowadzi w obecności wysokowrzących frakcji naftowych (około 300°), dzięki czemu do reakcji stopu, zamiast suchego sulfonianu i stałego ługu sodowego, można używać podgęszczonych roztworów wodnych, podczas ogrzewania roztwory te tracą stopniowo wodę, która oddestylowuje z parami wysokowrzącego medium węglowodorowego. Zastosowanie tej metody „ciśnień cząstkowych", jak ją ochrzczono, podjęła amerykańska firma Autoxygen.

W tym miejscu chciałbym zauważyć, że pojawiły się nieśmiałe próby zrealizowania bezpośredniej syntezy fenoli i naftoli z macierzystych węglowodorów i tlenu. Takie uproszczenie syntezy ważnych półproduktów, z pominięciem dzisiejszych okólnych dróg sulfonowania (lub chlorowania) i następnego oddziaływania alkaliów żrących, byłoby idealnym rozwiązaniem. W okresie sprawozdawczym były wykonane przez chemików amerykańskich pierwsze próby zrealizowania takiego bezpośredniego przejścia w bezwodnym środowisku płynnego fluorowodoru; można patrzeć na nie jako na pierwszy sygnał, zapowiadający możliwość wytyczenia nowej drogi dla bezpośredniej produkcji najważniejszych półproduktów barwnikowych.

Sulfonowanie związków alifatycznych rozwinęło się przemysłowo z prac Reeda, stosujących chlorek sulfurylu, jako typowy środek sulfonujący dla tej grupy ciał; natomiast na wiele substancyj aromatycznych działa on raczej chlorująco. W praktycznym wykonaniu tych metod używa się zamiast gotowego chlorku sulfurylu, mieszaniny dwutlenku siarki z chlorem. Istotnym jest tu zastosowanie naświetlania promieniami aktywnymi, jako koniecznego katalizatora re-

akcji. Od roku 1941 wytwarzała I. G. tzw. Mersole przez przerób syntetycznego materiału węglowodorowego z syntezy Fischera i Tropscha, zwanego mepasiną, za pomocą oddziaływania SO_2 i chloru w reaktorach naświetlanych. Rezultatem reakcji były sulfochlorki alifatyczne, ogólnego wzoru $R \cdot SO_2Cl$, przy czym w przypadku długołańcuchowych alkyli np. C_{18} otrzymywano związki, które zmydlone ługiem przechodziły w sulfoniany alkilowe $R \cdot SO_3Na$, cenione jako pełnowartościowe środki zastępcze dla mydeł tłuszczowych. W dalszym rozwoju tej metody sulfonowania opracowały zakłady I. G. wyrób alifatycznych kwasów sulfonowych z nasyconych węglowodorów działaniem mieszaniny dwutlenku siarki z tlenem przy równoczesnym naświetlaniu promieniami nadfiołkowymi. Stwierdzono tu ponadto korzystny wpływ małych ilości bezwodnika octowego na przebieg takiego sulfonowania. Opisany sposób nosi nazwę sulfoksydacji, a uzyskane tą drogą wolne kwasy sulfonowe były znane pod mianem Hostaponu i podobnie jak Mersole służyły do wyrobu środków myjących.

W zakresie swoistych metod sulfonowania spośród polskich prac ostatniego dziesięciolecia wymienię oryginalny sposób, podany w roku 1946 przez prof. E. Sucharde. Chodzi tu o przekształcenie znanego procesu spiekania siarczanów zasad aromatycznych, z reakcji biegnącej w fazie stałej w przemianę odbywającą się w jednorodnym roztworze. Sucharda znalazł mianowicie organiczny rozczynnik dla kwaśnych siarczanów aniliny, naftyloaminy itp., w którym, przy ogrzewaniu, zachodzi pożądane przegrupowanie siarczanów i daje w czystym przebiegu niemal teoretyczne wydajności jednorodnych kwasów sulfonowych odnośnych zasad.

W dziedzinie rozwoju metod **nitrowania** przypada naczelne miejsce szeroko przestudiowanej reakcji nitrowania parafin w fazie gazowej. Prace amerykańskich chemików doprowadziły do rozwoju przemysłową technikę nitrowania gazowych węglowodorów i powiększyły tym sposobem skarbnicę przemysłowych rozpuszczalników, wzbogacając ją silnie polarnymi nitroparafinami. Z polskich badań na ten temat pojawiła się w roku 1937 praca prof. Urbańskiego. Okres wojenny wpłynął ponadto na pojawienie się nowych, doskonalszych pomysłów, co do techniki nitrowania metodami ciągłymi, dla usprawnienia produkcji nitrowych materiałów wybuchowych.

Nie podobna tutaj rozpatrywać poszczególnych ogólnych operacji syntetycznych. Z wytwórczości chemicznej na polu syntezy **barwników,** jeszcze tylko w grupie wytwarzanych na włóknie, nierozpuszczalnych pigmentów azowych, przytoczę jako nowość produkty, łączące w jednej drobinie charakter składowych biernej i czynnej, a wprowadzone do techniki barwnikarskiej, dzięki patentom polskiego uczonego, prof. J. Turskiego.

* *
*

Jakże wreszcie wyraża się rozwój przemysłowej syntezy w rozszerzeniu skali wytworów ostatecznych?

W przemyśle **paliw syntetycznych** już wymieniliśmy postępy, wynikające zarówno z nowych reakcyj przerobu gazów krakowych nafty, jak z metod uwodornienia surowców węglowych. W dziedzinie syntezy smarów naftowych o pożądanych i ściśle określonych własnościach, a w szczególności o małej zależności lepkości od temperatury, wykazuje przemysł amerykański pomyślne zaczątki. I tu także możemy zanotować prace naszych uczonych. Oto w czasopiśmie Industrial and Engineering Chemistry ukazała się podczas wojny ostatnia wspólna publikacja ś. p. Ewy i Stanisława Pilatów, o fizycznych własnościach kilku otrzymanych przez autorów syntetycznych płynnych węglowodorów, złożonych z drobin o 22 atomach węgla. Praca ta wysłana w r. 1941, dotarła do redakcji dopiero w kilka miesięcy po lipcowej gromadnej egzekucji kilkudziesięciu lwowskich uczonych; w listopadowym zeszycie, w cztery miesiące po męczeńskim zgonie autora ukazała się w druku ta praca, jako ostatni akord jego chlubnej działalności na polu technologii naftowej.

W zakresie **syntezy rozpuszczalników** mamy do zanotowania sukcesy petrochemii, wyrażające się w otwarciu wielu nowych dróg technicznego wyrobu rozmaitych alkoholi (petroholi), estrów, eterów, amin, alkoholoamin, glikoli. Grupa tych gospodarczo ważnych wytworów obejmuje kilkaset pozycji. Jako zupełnie nowe rozpuszczalniki o wysokiej zdolności rozpuszczania wyróżniają się nitroparafiny. W szczególności nitrometan, nitroetan i oba nitropropany produkuje się już od roku 1940 w ilościach handlowych, zaś dalsze homologi bywają na razie dostarczane do pracowni chemicznych jako okazy w celach badawczych, aby tą drogą stwarzać możliwości nowych produkcji syntetycznych i przygotowywać nowe tereny ich zastosowania. Oczywiście wprowadzone dziś nitroparafiny są już teraz surowcem chemicznym dla nowych, dotąd technicznie niedostępnych ciał, np. chloronitroparafin, amin alifatycznych, kwasu metazonowego i w. in. Przede wszystkim mogą one służyć jako dogodny surowiec dla hydroksylaminy, tak ważnego pomocniczego materiału nieorganicznego przy wielu innych syntezach, m. in. dla wyrobu perlonu.

Postępy w zakresie nowych **środków zwilżających** można przedstawić naocznie, przytaczając wzrost w tym dziale produkcji niemieckiej; osiągnęła ona pod koniec wojny ponad 35.000 ton rocz-

nie. Najnowsze typy obejmują tzw. emulsofory, będące produktem przemiany mersoli, tj. sulfochlorów pochodnych długołańcuchowych alkyli z amoniakiem i następnej kondensacji z kwasem chlorooctowym, o ogólnym wzorze

$$R.SO_2.NH.CH_2.COOH.$$

Związki te mogą służyć zarazem jako dodatki do smarów, celem polepszenia ich własności, zwłaszcza do smarów dla wysokich ciśnień, przeciwdziałając równocześnie korozji metalowych części odnośnych mechanizmów. Podobno do najdoskonalszych amerykańskich środków zwilżających należą estry kilkunastowęglowych alkoholi alifatycznych i kwasu bursztynowego, zawierające grupę sulfonową, warunkującą rozpuszczalność w wodzie (ryc. 5). Do tych ciał trzeba zaliczyć też

Rys. 5.
Struktura chemiczna jednego ze skuteczniejszych środków zwilżających.

liczne środki pomocnicze, używane w przemyśle włókienniczym, jak Igepony, Igepale, Alipale i wiele innych.

Dla rozbijania emulsji naftowych wyrabiano w Niemczech kilka typów anti-emulgatorów; były to np. mieszane etery alkilowo-arylowe poliglikolu. Do impregnacji tkanin celulozowych, celem nadania odporności przeciw zwilżaniu wodą, był używany dwu-izocyjanian heksametylenowy. Z uwagi na zastosowanie, do takich samych środków należał tzw. Persistol, będący emulsją wosku parafinowego z dodatkiem tlenochlorku cyrkonu.

Związki polimeryczne należy rozpatrzeć oddzielnie pod względem postępów w dziedzinie właściwych mas plastycznych, następnie w obszarze elastomerów, czyli ciał kauczukopodobnych, a wreszcie w dziedzinie włókien sztucznych. W naszej powojennej literaturze sprawozdawczej mamy wcale obszernie omówione najważniejsze sukcesy tego działu tak, że wydaje się zbędnym znowu przedstawiać te sprawy. Można natomiast podkreślić ogólnie tendencje nowych poszukiwań w zakresie **mas termoplastycznych.** Oto panuje dziś dążność do wytwarzania materiałów, któreby pod względem odporności termicznej znacznie przewyższały dotychczasowe sztuczne tworzywa. Jako takie nowe produkty pojawiły się np. polimery dwuchlorostyrenu. Podczas gdy handlowy polistyren ulega deformacji już około 80° C, to polimer dwuchlorowy wytrzymuje temperaturę blisko 130°. Znane są też analogiczne wysokochlorowe związki np. polimer pentachlorostyrenu, dostępny na drodze rdzeniowego chlorowania etylobenzenu. Również żywice polietylenowe posiadają stosunkowo dość wysokie temperatury mięknięcia. Także materiały poliamidowe, np. nylon, są termicznie trwałe do 135°. Specjalnie pochodne zawierające fluor, jak teflon, polimer czterofluoroetylenu, bez deformacji znoszą podgrzewanie do 160°; zarazem teflon nie traci giętkości nawet w temperaturach niskich, bo zatrzymuje podatność aż do —70° C. O jego imponującej odporności chemicznej świadczy to, iż znosi bez szkody gotowanie z wodą królewską.

Wśród nowych **żywic termoreaktywnych** wyróżniają się odrębnymi własnościami produkty kondensacji formaldehydu z rezorcyną, użytą zamiast zwykłych jednowartościowych fenoli. Dzięki niższej temperaturze przejście w formę nietopliwą i nierozpuszczalną, nadają się one jako lepiszcze do sklejania metali i łączenia przedmiotów metalowych na zimno; wymagają jednak podkładu w postaci pośredniczącej cienkiej warstwy z chlorokauczuku lub acetalu poliwinylowego. Także mieszaniny syntetycznego kauczuku z żywicami fenolowo-aldehydowymi mogą być użyte w podobnych celach, jako samoistne lepiszcza do metali.

W dziale **celulozowych mas plastycznych** rozwinęła się ostatnio produkcja estrów kwasu propionowego. Do nowych polimerów trzeba zaliczyć związki uzyskiwane z estrów allilowych kwasu maleinowego oraz ich kopolimeryzaty ze styrenem. Również kwas fumarowy (dobywany na drodze fermentacyjnej) zaczyna wchodzić jako składnik budowy polimerów tego typu. Wreszcie z uwagi na pewną łączność z chemią polską zasługuje na wzmiankę forsowane ostatnio przez angielski przemysł sztucznych tworzyw wytwarzanie polimerów acenaftylenu. Pierwszym, który zauważył zjawisko polimeryzacji u tego węglowodoru był ś. p. prof. K. Dziewoński, przy sposobności badań nad pirolizą acenaftenu w latach 1912—14.

Wśród **elastomerów** najwięcej badań dotyczyło syntezy kauczuku. Z nowszych sposobów jego fabrykacji powinno się wymienić proces kondensacji acetylenu z formaldehydem w obecności acetylenku miedzi lub srebra. Reakcja ta prowadzi zrazu do butindiolu, a ten przez uwodornienie i odwodnienie przechodzi ostatecznie w butadien. W zmodyfikowanej odmianie można proces odwodnienia prowadzić przez pośrednie stadium tetrahydrofuranu, mającego poza tym ze swej strony znaczenie dla wyrobu włókien poliamidowych, gdyż z tlenkiem węgla kondensuje się na kwas

adipinowy, używany do syntezy nylonu. Pomijając dawniejszą metodę wyrobu butadienu z acetylenu przez aldehyd octowy, trzeba tu podkreślić nową syntezę butadienu na drodze fermentacyjnej. Pod działaniem Aerobacter aerogenes odfermentowane scukrzone zaciery skrobiowe zawierają przewagę 2, 3-glikolu butylenowego $CH_3 . CH(OH) . CH(OH) . CH_3$. Przez acetylowanie i następną pirolizę dwuoctanu tego glikolu otrzymuje się w ponad 80%-owej wydajności butadien, a obok niego również użyteczny metylo-etyloketon, czyli butanon.

Przemysł amerykański stosował rozmaite metody wyrobu butadienu dla potrzeb przemysłu wojennego. Obok krakingu naftenów, była tam w użyciu produkcja oparta na alkoholu etylowym, po wojnie zaniechana, jako zbyt kosztowna w tamtejszych stosunkach. Wiadomo, że rosyjski przemysł syntetycznego kauczuku z alkoholu był rezultatem podstawowych badań, zaczętych przed czterdziestu laty, pracami Ostromyslenskiego, a uwieńczonych sukcesem technicznym jeszcze w 1931 roku. Polskie prace nad syntezą kauczuku były prowadzone w Chemicznym Instytucie Badawczym przez inż. W. Szukiewicza i innych pod kierunkiem śp. prof. Smoleńskiego. Metoda, będąca modyfikacją metody rosyjskiej, doprowadziła do budowy fabryki w Dębicy, uruchomionej na miesiąc przed wybuchem wojny.

Do produkcji innych elastomerów służył powszechnie przede wszystkim styren, wyrabiany z benzenu i etylenu, przez stadium etylobenzenu i następną jego dehydrogenację. Tu należy się też wzmianka o wielu kopolimeryzatach butadienu z innymi układami nienasyconymi. Do tego działu należą ponadto polimeryzaty chloroprenu, a więc amerykański neopren i rosyjski sowpren, a wreszcie kauczukopodobne poliolefiny, jak polietyleny (politen i lupolen), oraz poli-izobutylen zwany w Niemczech oppanolem. W pewnym stopniu podobny produkt stanowi jeden z amerykańskich wytworów, mianowicie kauczuk butylowy, który możnaby uważać za namiastkę buny.

W technice chemicznego przerobu buny odgrywa dużą rolę dodatek tzw. koresiny. Jest to związek polimeryczny, wytworzony z pochodnej winylowej, produktu kondensacji p-izobutylo-fenolu z acetylenem (etenylowanie), ułatwiający sporządzanie mieszanki kauczukowej przy przerobie buny. W dalszym przerobie substancyj kauczukopodobnych dzięki teoretycznemu wyjaśnieniu procesu wulkanizacji, nastąpiło rozszerzenie środków wulkanizacyjnych poza siarkę, co doprowadziło do stosowania w podobnych celach najrozmaitszych innych czynników, jak np. chloru, fenoli itd.

Również dziedzina **włókien sztucznych** może się poszczycić interesującymi sukcesami. Wśród nowych naczelne miejsce zajmują włókna poliamidowe, a więc amerykański nylon i niemieckie igamidy, względnie perlon. Nad uruchomieniem produkcji włókna perlonowego, a szczególnie nad udoskonaleniem technologii mechanicznego procesu przędzenia są też prowadzone prace w Polsce (tzw. włókno steelon).

Obszerniejsze omówienie należy się działowi **silikonów.** Jest to najmłodsza grupa sztucznych tworzyw. Pojawiły się one na rynku w roku 1944. Sądząc ze struktury możnaby je uważać za alkylowe pochodne kwasów polikrzemowych. Ponieważ zarówno w budowie kwasów polikrzemowych, a także w strukturze rodników alkylowych jest możliwa wielka różnorodność, przeto ilość kombinacji, a tym samym rozmaitość licznych polimerów jest tu ogromnie duża. Z praktycznego punktu widzenia wyróżniamy cztery klasy materiałów silikonowych: żywice, gumy, smary i ciecze. Ważną i decydującą własnością silikonów jest mała zmienność ich cech fizycznych w dużym interwale temperatur. Silikonowe kauczuki opierają się nie tylko oddziaływaniu wysokiej temperatury, ale także w temperaturach minusowych (np. w —60°) nie tracą swej elastyczności. Smary silikonowe wykazują minimalne zmiany w konsystencji, choć pracują w granicach od —40° do 200° C. Rozmaite niżej drobinowe, płynne polimery silikonowe posiadają stałą lepkość w różnych temperaturach i dlatego nadają się wyśmienicie, jako ciecze transportujące ciepło w urządzeniach ogrzewniczych lub chłodniczych, albo jako płyny przekaźnikowe w prasach hydraulicznych. Analogicznie korzystne cechy wykazują także stałe żywice silikonowe. Oto zanurzając uzwojenie wirnika w stopionej żywicy silikonowej, osiągamy doskonałą izolację pojedynczych zwojów; jej odporność przewyższa znacznie powłokę szelakową, głównie na skutek niewrażliwości na ogrzanie do temperatur nawet znacznie przekraczających 150° C. Jeżeli ponadto uprzytomnimy sobie chemiczną odporność silikonów, którą podzielają z innymi pochodnymi krzemionki, a zarazem ich minimalną wrażliwość na wodę, jako ciał wybitnie hydrofobowych, to musimy przyznać, iż wśród tworzyw sztucznych muszą silikony zająć jedno z wybitniejszych miejsc.

O postępach przemysłu syntezy **środków leczniczych** świadczy najwyraźniej rozwój leków z grupy sulfamidów; ilość odmian tu otrzymanych ocenia się na 4000 indywiduów. Także bardzo wiele nowych zasad spośród związków imidoazolowych poddano badaniom i przestudiowano jako środki, regulujące czynności układu krążenia w organizmie ludzkim. Przedstawicielem tej grupy syntetycznych leków może być Privina, tj. alfa-naftylo-2-metylo-imidoazolina. Poważne postępy można zanotować w dziale środków przeciw-

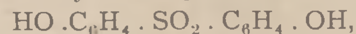
malarycznych, o czym świadczą syntezy atebryny i paludryny. Jednym z najważniejszych sukcesów jest wzrost produkcji oraz syntezy licznych witamin.

Osobny niejako rozdział stanowią antybiotyki, z penicyliną i streptomycyną na czele. Ich produkcja oparta na metodach przemysłu fermentacyjnego, posługuje się nowymi sposobami izolowania małych ilości substancji, a więc np. adsorbcją chromatograficzną. Wszystkie te działy są przedmiotem intensywnych badań i znajdują się w nieustającym rozwoju.

Dziedzina **trucizn selektywnych,** a zwłaszcza insekticidów, doznała na początku omawianego okresu silnej podniety do dalszego rozwoju, wskutek pojawienia się fenomenalnego środka owadobójczego, słynnego dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetanu, zwanego krótko DDT. Z innych substancji o podobnym znaczeniu okazał się ważną Gammexan, jeden z izomerycznych sześciochlorocykloheksanów, powstających przy addycji chloru do benzenu. Spośród 16 teoretycznie możliwych izomerów przestrzennych układu $C_6H_6Cl_6$ wyodrębniono dotąd 5; niektóre z nich w ogóle są pozbawione działania owadobójczego. Wybitnie czynnym okazał się jedynie izomer gamma, który w surowym produkcie chlorowania znajduje się zaledwie w 12 procentach. Poszukiwania w dziedzinie insekticidów objęły duży obszar związków chlorowanych, nie tylko analogów DDT. Zastosowanie tych substancji do tępienia rozmaitych szkodników, obejmuje coraz szersze dziedziny, a zwłaszcza dziedzinę rolnictwa. Oto substancje okazujące typowo wpływ pobudzający wzrost roślin, a więc hormony wzrostowe, czyli auksiny, przez wprowadzenie do ich drobiny chloru, nabierają cech trujących dla pewnych gatunków roślin, np. dla dwuliściennych. W ten sposób udało się stwierdzić, iż pochodne chlorowe kwasu fenoksyoctowego mogą, w skrajnym przeciwieństwie do substancji niechlorowanej, wywierać działanie trucizny selektywnej. Takim preparatem do tępienia chwastów okazał się kwas 2, 4-dwuchloro-fenoksyoctowy, zwany 2,4-D albo methoxon. Jako tańszy środek do odkażania gleby służy mieszanina dwuchloropropylenu i dwuchloropropanu. Z dziedziną trucizn selektywnych wiąże się poniekąd zagadnienie ochrony przed owadami. W ostatnich czasach zostały wprowadzone liczne preparaty do rozpylania, jako środki ochronne przeciw owadom, powodujące ich odpędzanie. Są to np. niektóre wyżej wrące estry, jak ftalany dwumetylowy i dwubutylowy, albo benzoesan benzylowy.

Do nowych produktów w dziedzinie tępienia szkodników należy preparat 1080, jako trucizna skuteczna dla gryzoniów, w szczególności szczurów i myszy. Jest to fluoro-octan sodowy, konkurent dotychczas powszechnie używanych preparatów talowych. Jest to niestety materiał bardzo szkodliwy także dla organizmu ludzkiego, wskutek czego jego zastosowanie wymaga odpowiednich środków ostrożności.

Na polu ulepszeń w **garbarstwie** należy przytoczyć nowe syntetyczne garbniki, noszące miano tanniganów. Są to produkty kondensacji układów fenolowych z formaliną; wskutek równoczesnej obecności grup sulfonowych są te wcale wielkodrobinowe związki jednak rozpuszczalne w wodzie. Jeden z takich tanniganów jest pochodną p, p′ — dwuoksydwufenylosulfonu



$$HO.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.OH,$$

inny otrzymywany przez kondensację fenolu z formaldehydem w obecności stężonego kwasu siarkowego okazał się pochodną dwuoksydwufenylometanu o wzorze podstawowym



$$HO.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.OH.$$

Produkcja tych sztucznych garbników wyzyskuje do budowy ich niewątpliwie skomplikowanej drobiny, ponadto jeszcze substancje, zawarte w ługach po celulozie sulfitowej, od dawna już przerabianych na surogaty garbników naturalnych.

Także na polu **przemysłu tłuszczowego** nastąpiły ulepszenia w omawianym okresie. Jako interesującą nowość można tu wymienić ciągłą metodę technicznego rozdzielenia kwasów stearowego od olejowego, noszącą miano procesu emersolowego. Metoda ta polega na frakcjonowanej krystalizacji technicznego kwasu z metanolu, a daje znacznie czystsze produkty, niż dawny sposób prasowania. Drugim sukcesem w zakresie tłuszczowym jest wprowadzenie selektywnego uwodornienia kwasów tłuszczowych, co umożliwiło otrzymywanie rafinowanego kwasu olejowego. W dziedzinie olejów schnących pojawiły się metody oparte na katalitycznym przegrupowaniu niektórych surowców półschnących; oleje zbudowane z glicerydów kwasów nienasyconych o izolowanych parach wiązań podwójnych przechodzą przy tym w izomery o podwójnych wiązaniach sprzężonych, a więc reaktywniejszych i zdatnych do oksydacji tak jak autentyczne oleje schnące. W ten więc sposób uległa też dalszemu rozszerzeniu dziedzina spolimeryzowanych olejów zagęszczonych.

* * *

Na każdym więc polu, na każdym odcinku przemysłu syntetycznego obserwujemy ostatnio bujne tendencje rozwojowe, ożywioną pracę wynalazczą i energiczne rozszerzanie zakresu produkcji; ten proces nabiera cech reakcji autokatalitycznej. Z dokonanego tu przeglądu pobieżnego postępów organicznej współczesnej syntezy przemysłowej, chciałbym wysnuć odpowiedź na wciąż nasuwające się pytanie: dlaczego to Polska prawie nie posiada przemysłu organicznego?

Widzieliśmy, iż pełnowartościowy jest przemysł organiczny wówczas, gdy stanowi gęsty splot rozlicznych, wzajemnie od siebie zależnych produkcji, gdy jest wszechstronnie rozbudowany, gdy mu nie brakuje tych licznych odnóg, podsycających nawzajem dalszą jego rozbudowę. Obok surowców podstawowych, będących najczęściej odpadkiem innych, prostszych przemysłów, potrzebne są dlań wagowo duże ilości ciężkich chemikaliów pomocniczych, kwasu siarkowego, przeważnie w postaci wysokowartościowego oleum, a dalej kwasów azotowego, solnego, sody, ługu, chloru. Wszak syntetyczny przemysł jest niejako koroną całej wytwórczości; wymaga przeto silnej podbudowy ciężkiego przemysłu nieorganicznego, potrzebna mu jest abundancja tych jego wytworów, których wymaga synteza.

Stworzenie u nas zakładów wielkiej syntezy węglowodorów da krajowi drugą istotną podstawę w postaci surowca alifatycznego i uzupełni obecne źródła surowcowe, w postaci smoły koksowniczej, dostarczającej materiału cyklicznego. Racjonalny przerób tych obu surowców winien stać się gwarancją rychłego skrzepnięcia i stopniowego usamodzielnienia się przemysłu syntetycznego. Tym życzeniem pod adresem Polskich Zakładów Syntetycznych zamykam te rozważania.

RESUMÉ

Enumération des innovations et améliorements réalisés dans la synthèse industrielle organique. L'auteur décrit les matières premières nouvelles, les méthodes récentes de production ainsi que les produits dernierement introduits sur le marché.

ANTONI GAŁECKI

Badania fizyko-chemiczne nad ciałami pektynowymi

Recherches physico-chimiques sur les corps pectiques.

Zamierzając wznowić w Zakładzie Chemii Fizycznej Uniwersytetu Poznańskiego badania nad ciałami pektynowymi, podajemy w krótkim zarysie wyniki naszych dotychczasowych przedwojennych poszukiwań, które były prowadzone wspólnie z T. Rogozińskim i A. Myślińskim i nie były dotąd opublikowane. Zamiar wznowienia naszych poszukiwań stoi w pewnym związku z aktualnością wykorzystywania w przemyśle wysłodków buraczanych do produkcji pektyn, poruszoną przez mgra R. Schillaka na kwietniowym posiedzeniu Toruńskiego Oddziału Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

1. M. H. Braconnot[1]) (1824 r.) w wodnych wyciągach owoców mięsistych i korzeni roślinnych wykrył substancję śluzowatą, w alkoholu nierozpuszczalną, która nazwał pektyną. Przez lat sto kilkadziesiąt uzbierało się wiele literatury tego przedmiotu. Z tej literatury z przed roku 1920 wynika, że pektyna zawiera araban, wzgl. arabinozę, galaktozę, kwas d-galakturonowy i grupy metoksylowe. Po r. 1920 znaleziono w pektynie jeszcze inne składniki. Gromadzi się wiele innych wyników licznych dalszych badań, np. G. G. Schneider i Bock[2]) wykazali, że arabinoza i galaktoza pochodzą z zanieczyszczeń wyodrębnionego produktu lub są wynikiem rozkładu samej pektyny a nie jej częścią składową, jak to przed tym przypuszczano. Badania chemiczne pektyny nie dały i nie mogły dać całkowitego wyjaśnienia wielu jej własności i samej jej budowy. Rentgenoskopia i refraktometria (G. G. Schneider i U. Fritschi[3]) wskazują, iż cząsteczka pektyny ma strukturę łańcuchową zbliżoną raczej do skrobi niż do celulozy. Badania więc poszły torem poznawania własności fizycznych, jak lepkości wodnych rozczynów pektynowych, co pozwoliło z kolei szacować wielkość cząstki (miceli) pektynowej. Na tej drodze badań w ostatniej dekadzie lat udało się bliżej poznać strukturę pektyny, wielkość jej cząstki oraz zapoznać się z czynnikami, które wpływają na jakość wyodrębnianej pektyny i jej praktycznego zastosowania w przetwórstwie owocowym.

Najistotniejszą cechą ciał pektynowych jest ich charakter koloidowy*). Ulegają one koagulacji pod działaniem odwadniających substancyj, jak alkohol, aceton, oraz kationów szczególnie metali wielowartościowych.

Literatura ciał pektynowych z lat ostatnich (G. L. Baker[4]), Ph. B. Myers[5]) i inni) wskazuje, iż preparatyka ciał pektynowych jest szczególnie doniosłym zagadnieniem. Chodzi tu o zastosowanie odpowiedniego pH, temperatury i czasu wyodrębniania produktu tak dostosowanego, by największa ilość substancji macierzystej ciał pektynowych, występującej w roślinach, przeszła w pektyny przy równoczesnym najmniej-

*) Według zdania naszych językoznawców przymiotnik koloidowy utworzony od przyswojonego polskiemu językowi rzeczownika koloid jest bardziej poprawny niż „koloidalny" oznaczający raczej podobieństwo do koloidu w tym sensie, jak mówimy „sferoidalny", czyli podobny kształtem do sfery.

szym rozkładzie tej macierzystej substancji. Do szczególnie ważnych zdobyczy naukowych w tej dziedzinie lat ostatnich należy ustalenie nomenklatury. Specjalny komitet do tego powołany w Ameryce w r. 1941 ogłosił w r. 1943 [6]) ujednostajnioną w naszej dziedzinie nomenklaturę, którą w najistotniejszej treści można tak przedstawić: wspomnianą substancję macierzystą występującą w roślinach, nierozpuszczalną w wodzie, nazwano protopektyną; w odpowiednich warunkach daje ona pektyny lub kwasy pektynowe; kwasy pektynowe są to koloidowe kwasy poligalakturonowe, które zawierają pewną ilość estrowych grup metylowych i w odpowiednich warunkach dają z cukrem sole; przy małej zawartości grup metoksylowych w obecności pewnych jonów metali — te sole, pektyniany mogą być obojętne i kwaśne. Pektyny oznaczają z kolei te rozpuszczalne w wodzie kwasy pektynowe z różną ilością estrowych grup metylowych, które są zdolne tworzyć żele w pewnych warunkach z cukrami i kwasem. Nazwa substancyj (ciał) pektynowych obejmuje sobą grupowe oznaczenie zespołu koloidowych pochodnych węglowodanów, które występują w roślinach lub bywają z nich otrzymywane i zawierają dużo jednostek kwasu anhydrogalakturonowego prawdopodobnie powiązanych ze sobą łańcuchowo; grupy karboksylowe kwasu poligalakturonowego mogą być tutaj częściowo zmetylowane i częściowo lub całkowicie zobojętnione jedną czy więcej zasadami; nazwa substancyj pektynowych w odróżnieniu od nazwy pektyn ma ogólnie oznaczać wszystkie ciała związane z pektynami, przy czym przymiotnik „koloidowe" wyłącza z nich składniki niskocząsteczkowe uważane za produkty rozkładu ciał pektynowych. Arabany i galaktany mogą towarzyszyć pektynom, atoli te związki nie zostały zaliczone do substancyj pektynowych.

2. Punktem wyjścia naszych przedwojennych prac nad związkami pektynowymi były badania nieodżałowanego K. Smoleńskiego [7]) i F. Ehrlicha [8]), z których pierwszy sposobem łagodnej hydrolizy wyodrębnił kwas poligalakturonowy z 8 członów złożony, podczas gdy drugi mówi o 4-członowym kwasie poligalakturonowym. Najprawdopodobniej różnice w wynikach tych podówczas czołowych badaczy substancyj pektynowych stoją w związku z różnicami metod preparatywnych, stosowanych przez tych autorów. Zajęliśmy się więc porównawczym zbadaniem substancyj pektynowych obiema metodami sporządzonych, oraz poddaliśmy te substancje bliższym badaniom fizyko-chemicznym w szczególności — metodą K. Smoleńskiego otrzymane.

Część I.

Materiały i aparatura: wysłodki buraczane z cukrowni Opalenica starannie myte na sicie celem pozbawienia ich zanieczyszczeń, które pochodziły stąd, że wysłodki te musiały być suszone bezpośrednio gazami z paleniska. Stosowaliśmy lepkościomierz W. Ostwalda, ultramikroskop kardioidowy Zeissa z immersją olejową, wirówkę elektryczną o 3000 obrotów na minutę i spektrofotometr Koenig-Martensa.

Preparatyka. Wysłodki te same przerabialiśmy zarówno metodą K. Smoleńskiego jak i sposobem F. Ehrlicha. Produkty tej przeróbki oznaczamy przez P_S (Smoleńskiego) i P_E (Ehrlicha).

P_S: surowiec starannie przemyty zostawał poddawany rozmiękczeniu i hydrolizie w zakwaszonym kwasem solnym ośrodku w temp. 80—90° C. Czas trwania hydrolizy w tych warunkach wynosił 4 godziny. Po wyciśnięciu przez płótno masę zagotowywano jeszcze dwukrotnie z wodą destylowaną i gotowano po 1 godzinie. Połączone odcieki po ostudzeniu zobojętniono węglanem sodowym wobec czerwieni Kongo (wobec lakmusu — kwaśny odczyn). Po kilku godzinach dekantowano roztwór od osadu, odparowywano do sucha w temp. 70—80° C. Wydajność suchego produktu w postaci ciemnych łusek wynosi 30—35% użytych wysłodków. Dalej 20%-wy rozczyn tego produktu zadawaliśmy 95%-owym alkoholem etylowym, wziętym w takiej ilości, by stężenie alkoholu spadło do 75%-go. Wyodrębniony osad po odsączeniu i przemyciu alkoholem wysuszony, był ponownie traktowany alkoholem 75%-ym pod zwrotną chłodnicą zagotowany, odsączony i jeszcze raz rozpuszczony w wodzie i jeszcze raz wytrącony alkoholem, odsączony, przemyty alkoholem i eterem. Ostatecznie wysuszony w eksykatorze próżniowym nad $CaCl_2$ — w rezultacie powstawał prawie czysto biały produkt końcowy nazwany w r. 1924 przez K. Smoleńskiego i Taraszkiewiczównę [9]) galakturonidem. Suszenie bez $CaCl_2$ daje w wyniku produkt szarawy, zaś suszenie na powietrzu otwartym powoduje silne brunatnienie produktu. Pozostałości zaadsorbowanych alkoholu i eteru znikają podczas ostatecznego suszenia produktu w suszarce o temp. 70°.

P_E: zdążając do sporządzenia metodą Ehrlicha galakturonidu (nie kwasu pektynowego Ehrlicha), zastosowaliśmy gotowanie wysłodków z wodą (więc zastosowaliśmy hydrolizę obojętną — w przeciwieństwie do kwasowej Smoleńskiego): braliśmy te same ilości alkoholu i stosowaliśmy te same warunki oczyszczania. Wydajność tu wypadła wyraźnie mniejsza

niż w przypadku kwasowej metody Smoleńskiego. Produkt ostateczny — nieco ciemniejszy niż P_S.

Wyniki badań tych produktów: stwierdziliśmy, że P_S i P_E różnią się między sobą pod względem zawartości wody i popiołu, pod względem zmętnienia, lepkości i wielkości cząstek, a więc:

a) Zawartość wody w P_S wynosi 4,7%, zaś w P_E aż 8,4%.

b) Zawartość popiołu w P_S — 5,7%, zaś w P_E — 4,7%.

c) Stopień zmętnienia zmierzony metodą K. Jabłczyńskiego spektrofotometrycznie u P_S wynosi 0,770, zaś u P_E wypada nieco mniejszy bo 0,530. Zależność wielkości stopnia zmętnienia od wielkości pH zaznacza się bardzo słabo, chociaż widoczna jest tendencja powolnego malenia wielkości zmętnienia wraz z dość szybkim zmniejszaniem się wartości pH. Już samo zagrzanie układu powoduje zmniejszanie się stopnia zmętnienia i to nawet wtedy, gdy stężenie związku pektynowego jest większe. To spostrzeżenie może mieć pewne znaczenie praktyczne: celem sporządzania możliwie przejrzystych galaretek pektynowych ogrzewanie układu ma swoją słuszną rację. Produkt P_S, jak wiadomo, zawiera pewną ilość NaCl, pochodzącego z zobojętniania HCl węglanem sodowym, otóż stwierdziliśmy, że wzrastające ilości dodawanego NaCl nie powodują dostrzegalnego spektrofotometrycznie zmieniania się stopnia zmętnienia, przynajmniej na zimno; po zagrzaniu do 100° C i ostudzeniu układu objawia się mały spadek stopnia zmętnienia. — Osobną kwestię stanowi wpływ koloidów na zmętnienie galakturonidu. Kwestia ta wiąże się z naszymi spostrzeżeniami, oraz innych autorów (K. Smoleński[10]), H. R. Kruyt[11])) nad własnościami kapilarnymi, a w szczególności nad zdolnością pienienia się: zagęszczenie roztworów galakturonidu pod próżnią bywa w większości przypadków niemożliwe właśnie z powodu jego stanu koloidowego. Ta własność pienienia się może jednak pochodzić od obecności w wysłodkach i dalszych produktach tak nadzwyczajnie aktywnych powierzchniowo ciał, jak saponiny, których aż 0,5% znalazł K. Rehorst[12]) w wysłodkach buraczanych. Tanina, jak stwierdziliśmy, powoduje stosunkowo dość znaczne zwiększenie się stopnia zmętnienia naszych roztworów: po pewnym czasie zmętnienie postępuje i to w pewnej zależności od wielkości pH. Ta sprawa wiąże się z teorią H. R. Kruyta[13]) koagulacji koloidów solwatokratycznych (liofilowych, typu białka — por. A. Gałecki[14]): koagulacja jest wynikiem nie tylko elektrycznego rozbrojenia ale także dehydratacji cząstek koloidowych; odwodnienia może dokonać także tanina. Koagulacją pektyn działaniem środków odwadniających zajmował się S. Glueckmann[15]), który też przy tej sposobności porusza wspomnianą teorię Kruyta. Myśmy stwierdzili, że zgodnie z teorią Kruyta działania taniny i alkoholu są tutaj dość analogiczne: zol pektyny skutkiem dehydratacji taniną staje się mleczny, lepkość jego maleje wreszcie sam zol uczula się na działanie elektrolitów. Atoli przejawia się i pewna różnica: alkohol działa dehydratacyjnie dopiero, gdy jego stężenie przekracza 50%, podczas gdy tanina działa już w stężeniu 1%-wym w środowisku kwaśnym. W myśl teorii Langmuira i Harkinsa łańcuch glukozowy taniny (obniżającej wybitnie napięcie powierzchnione, a więc i ulegającej silnie adsorpcji) zwraca się prawdopodobnie w kierunku cząstki koloidowej, natomiast reszty fenolowe — w stronę wody; fenol jest mało rozpuszczalny w wodzie, jeżeli więc zaadsorbowana tanina wydzieli na zewnątrz reszty fenolowe, spowoduje zanik charakteru hydrofilowego danego koloidu. W środowisku alkalicznym powstają grupy ONa, fenolany dobrze rozpuszczalne i wówczas tanina nie podziała odwadniająco. — W związku z teorią Kruyta mamy też pewne punkty nie zgodne z tą teorią. Przede wszystkim ilości taniny, działające w naszych doświadczeniach są znacznie większe niż u Kruyta; poza tym obniżenie lepkości hydrozolu galakturonidu w naszych doświadczeniach po dodaniu roztworu taniny okazało się nie tak wielkie, jak według Kruyta należałoby się spodziewać.

d) Lepkość względna P_S i P_E:

Stężenie hydrozoli	Lepkość względna w temp. 35° C		
	u Smoleńskiego[16])	u nas P_S	u nas P_E
0,5 %	2,0	2,0	1,2
1,0 %	4,2	3,2	1,4
2,0 %	9,3	7,4	1,9

Hydrozole otrzymane były na zimno (temp. pokojowa) i przed pomiarem lepkości były wirowane przez 10 minut (3000 obrotów na minutę). Wyniki pomiarów lepkości wskazywałyby, na znaczniejszą odbudowę w przypadku preparatu Ehrlicha (P_E).

e) Wielkość cząstek oznaczaliśmy metodą ultramikroskopową i wirówkową (M. Schlesinger)[17]). Pod ultramikroskopem w danym polu widzenia liczba cząstek (submikronów) okazała się znacznie większa w przypadku P_S aniżeli P_E. Wyrachowane na podstawie oznaczeń ultramikroskopowych wielkości cząstek w tych hydrozolach wypadły nadspodziewanie wielkie. W literaturze spotykamy się z podobnymi wynikami (S. Glueck-

mann)[18]) opartymi, jak się zdaje, na niesłusznym założeniu, że obserwowane submikrony przedstawiają sobą całą masę zawartego w hydrozolu koloidu; najprawdopodobniej jednak tylko część tej masy znajduje się w stanie submikroskopowym, zaś reszta jest w stanie amikroskopowym. Oznaczenia wirówkowe potwierdziły to przypuszczenie i okazały, że P_S składa się na ogół z cząstek koloidowych większych, niż P_E.

Część II.

Tym razem zajęliśmy się wyłącznie galakturonidem K. Smoleńskiego, mając na względzie bliższe wystudiowanie preparatyki, warunków trwalszego przechowywania preparatu, opracowanie frakcjonowanej koagulacji zolu galakturonidu na wzór metody Sven-Odena, wreszcie — poznanie wielkości cząstek koloidowych zolu i oznaczenie wielkości potencjału elektrokinetycznego tych cząstek, celem bliższego scharakteryzowania fizyko-chemicznego badanego hydrozolu.

Materiał: wysłodki buraczane starannie przemyte, a pochodzące z cukrowni Opalenica.

Aparatura: Lepkościomierz W. Ostwalda. — Ultramikroskop kardioidowy Zeissa z immersją olejową; przestrzeń oświetlona 252,87 μ^3. — Aparat elektroforetyczny Kruyta i Willigena z modyfikacją Glixelliego. — Wirówka elektryczna.

Preparatyka: Wysłodki przerobiono według sposobu K. Smoleńskiego. Temperatura otrzymywania surowego produktu, jak się okazało, nie odgrywa praktycznie większej roli: im wyższa temperatura (poniżej 100° C), tym prędzej wyodrębnia się produkt z wysłodków — tyle tylko; wydajność na ogół nie zależy od temperatury. Jakość produktu zależy nie od jednego czynnika. Dokładna peptyzacja surowca przed zadaniem alkoholem jest ważnym czynnikiem, którego nie przestrzeganie powoduje powstawanie grudek surowca, otoczonych galakturonidem niby wiotką błonką. Trzeba też przestrzegać zachowywania stosunku ilości 20%-go produktu do ilości 95%-go alkoholu, jak 1 : 4, pamiętając przy tym, że w całej mieszaninie roztwór alkoholu musi być przynajmniej 75%-wy, aby wytrącenie stało się zupełne. Nie należy używać roztworów surowca zbyt stężonych, gdyż wówczas alkohol działa tylko lokalnie i skutkiem tego tworzą się grudy, tkwiące w cieście surowego produktu; zawierają one przy tym sporo arabanu, którego nie można usunąć i który zanieczyszcza nawet ostateczny produkt. Alkohol należy wprowadzać małymi porcjami mieszając silnie pręcikiem szklanym; wtedy wytrąca się drobnoziarnisty osad, który szybko opada na dno naczynia i dobrze się sączy. Wystarczy wówczas dwukrotne strącenie alkoholem, by otrzymać zupełnie zadawalniający produkt. Osad na powietrzu w krótkim czasie jednak ciemnieje i twardnieje z powodu prawdopodobnej zmiany w budowie, spowodowanej wyparowaniem alkoholu: woda z otoczenia i szybkie parowanie alkoholu mogą wywoływać odbudowę produktu, czego zewnętrznym objawem w naszym przypadku było ciemnienie osadu i jego twardnienie. Z tych spostrzeżeń wynika, że na drodze odpowiedniego suszenia, przemywania (unikanie eteru) i strącania (co najwyżej dwukrotne) alkoholem można skutecznie zapobiec zbyt daleko posuniętemu odbudowywaniu chemicznemu produktu. Pasteryzacja (ogrzewanie na łaźni wodnej o temp. 80° C w ciągu 15 minut) związków pektynowych okazała się konieczna celem zapewnienia trwałości przynajmniej na jakie półtora miesiąca przechowywania w warunkach pracownianych (temp. 18—25° C).

Frakcjonowana koagulacja galakturonidu Smoleńskiego metodą Sven Odena[19]) dokonywana była w warunkach: a) temp. 20° C (± 0,2° C); b) czas koagulacji: 30 minut; c) wirowanie przy 3000 obrotów na minutę przez 30 minut. Uprzednio ustaliliśmy stężenie progowe NaCl na podstawie następujących prób:

Nr	Roztwór NaCl	Spostrzeżenia ultramikroskopowe
1	1,00 n	Ledwo można dostrzec ultramikrony
2	0,54 „	„ „ „ „
3	0,34 „	Widać bardzo mało ultramikronów
4	0,22 „	„ mało „
5	0,15 „	„ dużo „
6	0,10 „	„ bardzo dużo „

Do każdych 9-ciu cm^3 odpowiedniego roztworu elektrolitu dodawano 1 cm^3 roztworu galakturonidu i obserwowano pod ultramikroskopem. Obraz ultramikroskopowy prób nr 1 i 2 bynajmniej nie świadczy o zupełnym skoagulowaniu galakturonidu najbardziej stężonymi użytymi przez nas roztworami NaCl: odwirowany i wysuszony osad okazał się zaledwie jakąś 7% wynoszącą częścią zawartego w tych próbach galakturonidu, t. zn. że przeszło 90% tego galakturonidu nie uległo koagulacji i znajdowało się tam pod postacią koloidu wysokomolekularnego. Na tej podstawie hydrozol galakturonidu rozdzieliliśmy na trzy frakcje:

I frakcja: odwirowany 0,5% zol, zadany roztworem NaCl w ilości dającej rozcieńczenie 0,35 n NaCl w zolu: strącają się tam cząstki z wyjątkiem najmniejszych. Ciecz odwirowana tworzy tę I-szą frakcję, która jest przezroczysta o złocistym zabarwieniu.

II frakcja: osad odwirowany z I-ej frakcji speptyzowany tworzy drugą frakcję mętnawą, z której po dłuższym czasie osiadają cząstki.

III frakcja: po prostu odwirowany 0,5%-owy zol galakturonidu, wcale nie zadawany roztworem NaCl, stanowi trzecią frakcję mętną dającą po krótszym czasie osad, więc najmniej z naszych frakcyj trwały.

Badania wielkości cząstek koloidowych, potencjału elektrokinetycznego oraz zawartości galakturonidu i NaCl w poszczególnych frakcjach okazały, że:

I frakcja zawiera najmniejsze cząstki: poniżej 5 mμ (więc — amikrony), najwyższy potencjał elektrokinetyczny: 0,046 wolta przy najwyższej zawartości galakturonidu: 0,0386 g w jednostce objętości i największej ilości NaCl: 0,02029 g tamże.

II frakcja zawiera większe submikrony: 180 mμ i najniższy potencjał: 0,028 wolta przy najmniejszej zawartości galakturonidu (0,8 mg) i NaCl (0,14 mg).

III frakcja o największych cząstkach (255 mμ) i wyższym nieco potencjale (0,039 wolta) zawiera nieco więcej galakturonidu (1,8 mg) i oczywiście — wcale NaCl.

Potencjał elektrokinetyczny powyższych hydrozoli był mierzony w obecności tuszu „orange", którym były zaprawione celem uwidocznienia menisku w aparacie elektrokinetycznym; inne barwne wskaźniki (karmin, metyloranż) podwyższają nieco potencjał elektrokinetyczny tychże zoli w identycznych innych warunkach mierzony.

3. Te skromne dotychczasowe nasze poszukiwania fizyko-chemiczne nad pektynowymi związkami dają jednak wyraźne wskazania dalszym naszym zamierzonym badaniom nad tym wdzięcznym materiałem. Surowiec podstawowy winien być dobrany z uwzględnieniem pochodzenia buraków z różnych (co do pory) wykopków i różnych (co do cukrowni) wysłodków. Celem porównania trzeba będzie uwzględnić jeszcze wytłoki jabłkowe pochodzące z dwóch fabryk przetworów owocowych. Materiał wyjściowy w stanie suchego proszku surowca winien być poddany ujednostajnionej preparatyce z uwzględnieniem ustalonych optymalnych warunków ekstrakcji. Pomiary pH, potencjałów elektrokinetycznych, lepkości, napięcia powierzchniowego, wielkości stopnia rozdrobnienia i stopnia zmętnienia niektórych rozfrakcjonowanych hydrozoli i ich zdolności żelatynowania się winny doprowadzić do obrazu, z którego niechybnie wynikną wskazówki już natury praktycznej w kierunku produkowania galaretek jakości pożądanej.

PRZYPISY:

1) M. H. Braconnot, Ann. Chim. Phys. **27**, 173 (1824).

2) G. G. Schneider i H. Bock, Ber. **70** B, 1617 (1937); Z. angew. Chem. **51**, 94 (1938).

3) G. G. Schneider i U. Fritschi, Ber. **69**, B, 2538 (1936); **70** B, 1611 (1937).

4) G. L. Baker, Agr. Exp. Sta. Delaware Bull. **264** (1936); Fruit Jellies **IX**; Canning Age III. (1942); Fruit Prod. Journ. 197 (1947); Food Packer VII (1944).

5) Ph. B. Meyers i G. L. Baker, Agr. Exp. Sta. Delaware Bull. 144 (1926), Fruit Jellies IV; 149 (1927); Fruit Jellies V; 160 (1929), Fruit Jellies VI.

6) Chem. and Eng. News **22**, **105** (1944).

7) K. Smoleński, Roczniki Chemii **3**, **86** (1923), 4, 72 (1924); 6, 743 (1926); **7**, 591 (1927); **10**, 328 (1930).

8) F. Ehrlich, Chem.. Ztg. **41**, 197 (1917); Bioch. Z. **168**, 263 (1926). **169**, 13 (1926); Ber. **62**, 1974 (1929).

9) K. Smoleński, Roczniki Chemii **4**, 72 (1924).

10) K. Smoleński, Roczniki Chemii **7**, 595 (1927).

11) H. R. Kruyt, Les Colloides, 1933, p. 7.

12) K. Rehorst, Ber. **62**, 619 (1929).

13) H. R. Kruyt, l. cit.

14) A. Gałecki, Rozpr. Akad. Umiejętn. **56**, A, 159 (1916); Bull. de l'Acad. Sc. Cracovie 1916, p. 297.

15) S. Glueckmann, Koll. Z. **55**, 64, (1931).

16) K. Smoleński, Roczniki Chem. **10**, 333 (1930).

17) M. Schlesinger, Koll. Z. **67**, 135 (1934).

18) S. Glueckmann, Koll. Z. **57**, 330 (1931).

19) Sven Odén, Koll. Z. **8**, 186 (1911).

RÉSUMÉ

La note contient les résultats des recherches physico-chimiques sur les corps pectiques. La détermination de la viscosité, de la dimension des particules (à l'ultramicroscope), du coefficient de l'opacité (au spectrophotomètre) ainsi que du potentiel électrocinétiques des fractions singulaires, ont été obtenues par la méthode de la coagulation fractionnaire.

Zakład Chemii Fizycznej
Uniwersytetu Poznańskiego

WYKONANIE PLANU 6-LETNIEGO

TO ZAPEWNIENIE ŚWIETNEGO ROZWOJU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE!

Inż. H. CHWALIBÓG

Z zagadnień produkcyjnych kwasu siarkowego

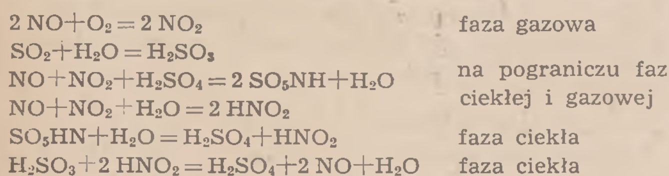
Quelques problèmes de la technique de produc tion de l'acide sulfurique.

I.

Przemysł kwasu siarkowego metodą dawniej zwaną komorową a obecnie coraz częściej — metodą nitrozową, lub powierzchniowo-komorową — jest podstawową gałęzią przemysłu chemicznego. Jest to jedna z najstarszych gałęzi tego przemysłu i była w wieku XIX wielokrotnie i gruntownie opracowywana, lecz mimo tego w podręcznikach technologii nieorganicznej, nie ma jednolitej i przyjętej powszechnie teorii zjawisk zachodzących w czasie wytwarzania kwasu siarkowego tą metodą.

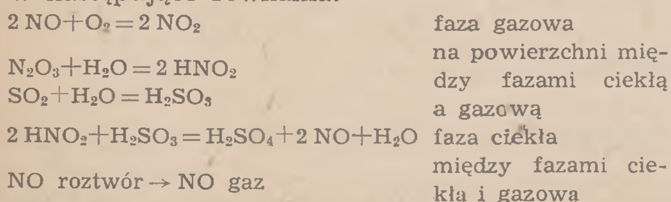
Teorie L u n g e g o, R a s c h i g a — opracowane po długich i żmudnych dyskusjach toczonych przez wiele lat, nie dawały i nie dają do dziś odpowiedzi na konkretne pytania inżynierów konstruktorów instalacji tego przemysłu: jak należy je budować, obliczać i dlaczego jedne ze stosowanych typów komór dają lepsze wyniki od drugich. Natomiast wysunięte w latach trzydziestych teorie M ü l l e r a i S z e g o, poparte, a raczej stworzone dla wytłumaczenia sukcesów instalacji typu P e t e r s e n a, odpowiedzi na pytania te dawały i umożliwiały wprowadzenie ulepszeń produkcyjnych dalszych. Cały proces tworzenia kwasu tą metodą został uznany za proces odbywający się przede wszystkim w fazie ciekłej, w swej części zasadniczej, i przyjęcie tej teorii wprowadziło nowe wytyczne budowy instalacji fabrykujących tą metodą kwas siarkowy.

Teoria sformułowana przez M ü l l e r a dla przedstawienia zjawisk tworzenia kwasu siarkowego metodą nitrozową używa następujących równań — dzieląc je na reakcje przebiegające w fazie ciekłej i gazowej.



$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$	faza gazowa
$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$	
$NO + NO_2 + H_2SO_4 = 2\,SO_5NH + H_2O$	na pograniczu faz
$NO + NO_2 + H_2O = 2\,HNO_2$	ciekłej i gazowej
$SO_5HN + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$	faza ciekła
$H_2SO_3 + 2\,HNO_2 = H_2SO_4 + 2\,NO + H_2O$	faza ciekła

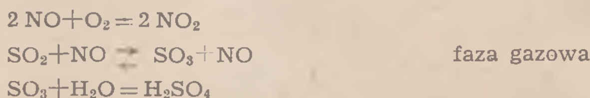
Teoria S z e g o ujmuje te same zjawiska w następujące równania:



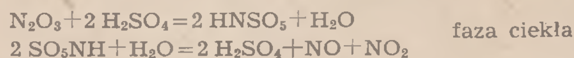
$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$	faza gazowa
$N_2O_3 + H_2O = 2\,HNO_2$ $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$	na powierzchni między fazami ciekłą a gazową
$2\,HNO_2 + H_2SO_3 = H_2SO_4 + 2\,NO + H_2O$	faza ciekła
NO roztwór $\rightarrow$ NO gaz	między fazami ciekłą i gazową

Teorie te zostały przyjęte za obowiązujące po dyskusji na kongresie chemików w r. 1934.

Pomimo tego jednak, Kuzminych [1]) oraz Pawłow [2]) przedstawiają te same zjawiska następującymi równaniami (wywodzącymi się jeszcze od teorii z wieku XVIII):



$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$ $SO_2 + NO \rightleftarrows SO_3 + NO$ $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$	faza gazowa



$N_2O_3 + 2\,H_2SO_4 = 2\,HNSO_5 + H_2O$ $2\,SO_5NH + H_2O = 2\,H_2SO_4 + NO + NO_2$	faza ciekła

Teoria ta twierdzi jednak również, że reakcja utlenienia SO_2 odbywać się może w fazie ciekłej i to z szybkością 20—25 razy większą w fazie gazowej, niż ciekłej. Przebieg tego ostatniego zjawiska jest niejasno przedstawiony.

Wszystkie te teorie wywodzą się z faktu wysokich wydajności instalacji produkujących kwas siarkowy w fazie ciekłej — instalacji wieżowych typu P e t e r s e n a oraz tych instalacji komorowych, przy których dzięki powiększeniu powierzchni zwilżanych, a omywanych przez gazy (typy: F a l d i n g a, M o r i t z a, G a i l l a r d a, M i l l s a) otrzymywano znacznie wyższe wydatki kwasu, aniżeli w komorach typu klasycznego. W tym przypadku teoria poszła za praktyką.

Czynnikami warunkującymi tworzenie się kwasu siarkowego metodą nitrozową — okazały się więc:

a) styk gazów zawierających SO_2 na dużych powierzchniach z cieczami — zawierającymi wodę, kwas siarkowy oraz tlenki azotu (czy to w formie rozpuszczonej czy też w formie kwasu HNO_2),

b) dostateczna ilość tlenków azotu krążąca w układzie — duża w porównaniu z dawniej stosowanymi w metodach komorowych ilościami tlenków utrzymywanych w cyklu.

II.

Zastosowanie zasad wyciągniętych z obserwacji instalacji dobrze pracujących doprowadziło dziś do budowy systemów wieżowych, produkujących kwas siarkowy metodą nitrozową z wydajnościami średnimi dochodzącymi do 100 kg/24 h na m^3 (odniesionymi do całkowitej objętości czynnej układu) kwasu liczonego w kwasie 78% (60° Bé). Porównanie tej cyfry z wydajnościami komór, wynoszącymi 4—10 kg/m^3 24 h mówi samo za siebie i uwidocznia olbrzymi postęp intensyfikacji urządzeń produkujących kwas, zrealizowany dzięki zastosowaniu nowych wytycznych do budowy. Stosowanie ich wymaga ustalenia odpowiednich cyfr kontrolnych,

pozwalających na ocenę intensywności pracy instalacji, stosowane bowiem w klasycznych podręcznikach współczynniki podające tylko ilość kg kwasu wyprodukowanego w 24 h w 1 m^3 objętości instalacji, lub wg metody angielskiej — przestrzeń roboczą przypadającą na 1 funt lub kg siarki elementarnej spalonej w 24 godzinach — okazują się niewystarczającymi. Cyfry te podają tylko wykorzystanie przestrzeni, nie mówią zaś nic o sposobie uzyskania danej intensywności.

Ponieważ metoda nitrozowa polega na stosowaniu reakcji, w których uczestniczą tlenki azotu, więc cyfrą charakterystyczną ilustrującą jakość pracy danego układu będzie stosunek ilości cyrkulujących tlenków azotu — wyrażonych w formie HNO_3 — do ilości produkowanego kwasu.

W literaturze nowoczesnej stosowane są 2 cyfry charakteryzujące te wielkości: a) w s p ó ł c z y n n i k a z o t o w y (facteur de nitreux) wprowadzony przez W o r m i n g a; b) w s p ó ł c z y n n i k o b r o t u a z o t u — (azotooborot) stosowany przez M a l i n a i techniczną literaturę sowiecką.

Współczynnik azotowy posiada następującą definicję: jest to ilość kilogramów kwasu azotowego (wyrażona w kwasie 40° Bé), zawarta w kwasach podawanych na wieże, gdzie ma miejsce tworzenie się kwasu siarkowego i przypadająca na 100 kg kwasu siarkowego o mocy 60° Bé (78%) wyprodukowanego w całym układzie w tym samym czasie.

Nazywam: f — wartość współczynnika azotowego; N — ilość kg kwasu HNO_3 40° Bé (61,92%) zawartą w kwasach cyrkulujących w układzie w czasie produkcji G kg kwasu siarkowego 60°Bé; G — ilość kg kwasu siarkowego 78% (60° Bé) wyprodukowaną w układzie w 24 godzinach.

$$f = N : \frac{G}{100} = \frac{100\,N}{G}$$

Obrót azotu jest to całkowita ilość tlenków azotu wyrażona w kg 100% kwasu azotowego (HNO_3) wydzielona w formie gazowej w układzie pracującym w strefie produkcyjnej instalacji i przypadająca na 1000 kg wyprodukowanego 100% kwasu siarkowego.

Nazywam: a — obrót azotu; P — całkowitą ilość w kg kwasu azotowego 100% HNO_3, która może powstać z tlenków wydzielonych w sferze produkcyjnej układu w czasie produkcji H kg 100% kwasu siarkowego.

$$a = P : \frac{H}{1000} = \frac{1000\,P}{H}$$

Dla jednego i tego samego układu otrzymujemy jedną wartość a i jedną f.

$$a \neq f$$

Między nimi istniałaby zależność następująca:

$$f = 0{,}126\,a,$$

gdyby w wieżach produkcyjnych następowała całkowita denitryfikacja nitroz, co jednak ma miejsce tylko dla wież Glovera.

Współczynnik azotowy f zdaje się być dla ruchowca lepszym i wygodniejszym parametrem do oceny pracy systemu, aniżeli współczynnik obrotu azotu a. Przedstawia on bowiem wielkość, którą można bezpośrednio łatwo regulować, podczas gdy dla otrzymania wartości „a" należy przeprowadzać już bardziej skomplikowane przeliczenia, wychodząc z analizy ruchu wież.

Wartości f wynoszą w układach wieżowych od kilkudziesięciu ok. (60—100) do 200—300. Wartości a spotykane w praktyce wynoszą od 100 do 500—600.

III.

Przystępując do omówienia szczegółowego działania instalacji wieżowych typu P e t e r s e n a, t. zn. instalacji złożonych z wież wypełnionych raschigami lub innymi ciałami dającymi duży styk gazów z cieczami, jest wskazanym krótkie omówienie schematu ogólnego ich działania.

Instalacja taka musi wykonywać 5 funkcji podstawowych:

a) tworzenie kwasu siarkowego z gazów zawierających SO_2 za pośrednictwem N_2O_3, stanowiącego medium pośredniczące w utlenieniu SO_2 do stanu $SO_3 \rightarrow H_2SO_4$;

b) denitryfikację — polegającą na wydzieleniu pod wpływem działania ciepła i wody tlenków azotu;

c) absorbowanie tlenków azotu ($N_2O_3 = NO + NO_2$) przez kwas siarkowy o stężeniu około 75—78% — dla utworzenia t. zw. nitrozy, której funkcją jest przetransportowanie tlenków azotu potrzebnych do powstania reakcji tworzenia się kwasu siarkowego (a). Dla wykonania absorpcji jest koniecznym przygotowanie tlenków azotu do stanu najbardziej do absorpcji dogodnego, co jest czwartą funkcją (d);

d) utlenienie tlenków azotu do stanu odpowiedniego do przeprowadzenia absorpcji tlenków przez kwas (funkcja c);

e) ochłodzenie kwasów odpływających z wież.

Dla przeprowadzenia poszczególnych funkcyj przewidziane są w układzie wieżowym specjalne aparaty.

Wieże przeznaczone dla wykonywania funkcji a) — są wieżami produkcyjnymi. Wieże denitryfikujące to Glovery, — wieże absorbujące tlenki to wieże Gay-Lussaca z wieżami utleniającymi (ewentualnie tylko przestrzeniami utleniającymi). Dla chłodzenia kwasów używane są rozmaitego typu chłodnice.

W praktyce ruchowej niektóre z tych funkcyj mogą być łączone razem w jednym aparacie.

Tak więc w pewnym — bardzo często spotykanym w praktyce układzie wież — funkcja denitryfikacyjna i produkcyjna jest umiejscowiona wspólnie w pierwszej lub 2 pierwszych wieżach

pracujących równolegle lub szeregowo. Również funkcja absorpcji tlenków azotu w I wieży Gay-Lussaca często zazębia się z funkcją produkowania kwasu, tak że normalnie t. zw. I wieża Gay-Lussaca wykazuje i pewną produkcję kwasu, a równoczesny wzrost zawartości tlenków azotu w kwasie wypływającym z wieży. Jednocześnie objętość przeznaczona dla utlenienia tlenków azotu celem przygotowania ich do absorpcji jest czasem umieszczona w wieżach Gay-Lussaca samych.

IV.

Procesy tworzenia kwasu, denitryfikacji i absorpcji tlenków w instalacjach wieżowych są reakcjami, w których uczestniczą składniki będące w fazach gazowej i ciekłej — przy czym zdaje się wynikać z doświadczeń dotychczasowych i opublikowanych, że szybkość tych reakcyj w tych zjawiskach jest uwarunkowana następującymi oporami składowymi:

a) opór przy przepływie gazu reagującego t. zn. dyfuzji przez graniczną warstewkę gazową;

b) opór przy przepływie gazów reagujących t. zn. dyfuzji przez graniczną warstewkę cieczy;

c) opór właściwej reakcji chemicznej — w fazie ciekłej.

O roli poszczególnych oporów i wpływie na nie parametrów zewnętrznych — ze względu na rozliczność zjawisk wspólnie odgrywających się — na razie nie podaje literatura techniczna zdecydowanych odpowiedzi. Opublikowane dotychczas wyniki badań nie zezwalają na definitywne ustalenie równań, podających wpływ poszczególnych parametrów na przebieg zjawiska w sposób zupełnie naukowo udowodniony. Czynnikami, którymi inżynieria chemiczna może wpływać na przebieg tych reakcyj są:

a) skład gazów reagujących; b) ich szybkość przepływu; c) temperatura kwasów cyrkulujących — stężenie w nich H_2SO_4 oraz w tlenków azotu; d) wielkość zroszenia wypełnienia wież, t. zn. ilości kwasów cyrkulujących; e) jakość wypełnienia wież.

V.

Przy tej ilości zmiennych trudności ujęcia teoretycznego zjawisk są zrozumiałe. Potrzeby jednak ruchowe zmuszają inżynierię chemiczną do sformułowania — chociaż niedoskonałego — pewnych zależności, które w sposób niezupełnie dokładny je wyrażają.

Tak więc dla f u n k c j i d e n i t r y f i k a c y j n e j w i e ż G l o v e r a jej intensywność okazuje równanie następujące:

$$K = \frac{G}{F \cdot P_1 \cdot P_2}$$

G — ilość tlenków azotu wyrażona w gramach HNO_3 wydzielona w 1 godzinie w wieży. F — powierzchnia wypełnienia wieży w m². P_1 — średnia zawartość tlenków azotu w kwasach zraszających wieżę, liczona pod postacią HNO_3. P_2 — średni procent SO_2 w gazach znajdujących się w wieży. Wartość k wynosi — wg cyfr pobranych z praktyki

$$1{,}8 < K < 7{,}3$$

D l a w i e ż p r o d u k c y j n y c h opracowany został natomiast szereg wzorów, z których żaden nie jest zupełnie dokładny. Są to wzory następujące:

Wzór M a k o w i e c k i j'a:

$$v = k \cdot n \cdot s\, [SO_2] \cdot [NO_2] \cdot [H_2O]$$

v = wydatek 1 m³ wieży w kg H_2SO_4; $[SO_2]$ i $[O_2]$ średnie koncentracje gazów tych w wieży badanej; $[H_2O]$ i $[NO_2]$ średnie stężenie wody i tlenków azotu w nitrozie przepływającej przez wieże; s = powierzchnia wypełnienia przypadająca na 1 m³ objętości; n = ilość nitrozy w m³ pompowana na wieżę i przypadająca na 100 kg wytworzonego kwasu; k = współczynnik wpływu temperatury.

Wzór ten jest jednak w literaturze technicznej rosyjskiej mocno krytykowany.

Wzorem bardziej zbliżonym do wyników ruchowych jest wzór K u z m i n i c h a:

$$G = K \cdot P_1 \sqrt{C_1 \cdot v \cdot L}$$

G = ilość kwasu siarkowego tworząca się na 1 m² powierzchni wypełnienia wieży; P_1 = średnia koncentracji SO_2 w wieży; C_1 = średnia koncentracji tlenków azotu — liczonych jako N_2O_3 w nitrozie; v = liniowa idealna szybkość gazu w wieży; L = wielkość zroszenia wieży w m³/m² h; K = stała uwzględniająca wpływ temperatury i mocy nitrozy (tj. zawartość H_2SO_4).

Przy przeliczeniach praktycznych należy stałą tę wyznaczyć wg znanego pracującego układu. W stosunku do temperatury normalnie mamy zależność

$$K = K' \cdot t$$

Wzór S z u l c a ma następującą postać:

$$\frac{dSO_2}{dz} = K \sqrt{\frac{C_{N_2O_3}}{C_{H_2SO_4}} \cdot \frac{N_2O_3}{SO_2}} \cdot \frac{S}{Z} W^{0,8} \cdot C_{SO_2}$$

K — współczynnik wpływu temperatury; $C_{N_2O_3}$ i $C_{H_2SO_4}$ koncentracja w kmolach na 1 m³ nitrozy; N_2O_3 SO_2 ilość kmoli N_2O_3 i SO_2 wchodzących do wieży; Si — powierzchnia wypełnienia w m²; Z — czas przebywania gazów w wieży; $W = \frac{\text{objętość gazów przechodzących w 24 h}}{\text{swobodna objętość wieży}}$; SO_2 — koncentracja SO_2 w gazach.

P a w ł o w [2]) podaje na wydajność wieży produkcyjnej wzór:

$$Q = K \cdot C_{SO_2} \cdot r \cdot t \sqrt{C_{NO_2} \cdot V \cdot L}$$

Q — w kg na godzinę — ilość wytworzonego kwasu; K — stała; C_{SO_2} i C_{NO_2} — zawartość procentowa objętościowa SO_2 i NO_2; t — temperatura w °C; r — stopień hydrolizy nitrozy — t. zn. stosunek czynnych kmoli tlenków azotu do całej ilości kmoli tlenków zawartych w nitrozie (zwykle koło 0,4); V — liniowa idealna szybkość gazów w m/sek; L — gęstość zroszenia wieży w m³/m² h.

Wzory te pozwalają nam, na podstawie posiadanych raz otrzymanych danych ruchowych, przeliczyć zmiany działania wieży wywołane zmianami jednego lub kilku ze składników.

D z i a ł a n i e w i e ż G a y - L u s s a c a możemy przedstawić równaniem podanym przez M a l i n a:

$$F = \frac{V}{K} \cdot \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Gdzie oznaczają: F — powierzchnię wypełnienia w m²; V — objętość gazów w m³, wchodzącą w wieżę w jednostce czasu; P_1 — cząstkowe ciśnienie tlenków azotu u wlotu; P_2 — cząstkowe ciśnienie tlenków azotu u wylotu; K — stałą charakteryzującą dane wypełnienie oraz kwas absorbujący (zależność od stężenia).

K u z m i n y c h opublikował wzór:

$$G = K \cdot F \cdot t \cdot \Delta p$$

K — stała charakteryzująca wypełnienie dane i kwas absorbujący; F — powierzchnia wypełnienia w m²; t — czas absorpcji; G — ilość zaabsorbowanego N_2O_3 w gramach; p — średnia logarytmiczna różnica czynnych ciśnień.

D z i a ł a n i e p r z e s t r z e n i u t l e n i a j ą c e j, przeznaczonej do przygotowania tlenków azotu wydzielonych z nitrozy do stanu najbardziej dogodnego do absorpcji w wieżach Gay-Lussaca, określa równanie podane przez M a l i n a:

$$V = \frac{3,87 \cdot C}{P \cdot K} \left[\frac{273 + t}{273} \right]$$

V — objętość potrzebna dla utlenienia w m³; C — czas utlenienia mieszaniny tlenków z tlenem i azotem, wyliczony wg równań B o d e n s t e i n a. Czas ten wynosi w granicach praktyki od 20 do ok. 100 sekund; t — średnia temperatura gazów w przestrzeni utleniającej.

Dyskusja tych wzorów trwa jeszcze. Praktyka może z nich korzystać pod warunkiem posiadania dokładnych ruchowych danych z instalacji znanej. Mimo wszystko jednak wiele z wniosków wyciągniętych z tych przytoczonych wzorów nie potwierdza się w praktyce.

Katedra Maszynoznawstwa Chemicznego
Politechniki Śląskiej.
Pekachem

PRZYPISY:

1) K u z m i n y c h. Z. prikł. chim. **19**, nr 3 (1946);
2) P a w ł o w. Oczerki po obszczej chimiczeskoj tiechnołogii.

RESUMÉ

L'auteur expose les conceptions modernes sur les procés de la formation de l'acide sulfurique. Il cite les facteurs de Maline et de Worming pour la caractéristique générale de la production de l'acide par la méthode au nitrose ainsi que les formules d'aprés Kuzminich, Makowieckij, Maline, Pawłow et Schulz qui permettent de définir l'intencité du travail des organes spéciaux des installations à tours multiples du type Petersen.

Inż. dr ANTONI SWINARSKI

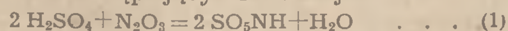
O warunkach absorpcji wież Gay-Lussaca w systemie komorowym produkcji kwasu siarkowego

Sur les conditions optimales d'absorption dans les tours Gay-Lussac lors de la production de l'acide sulfurique par les systéme à chambres.

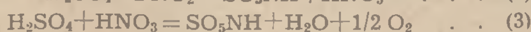
Zagadnienie absorpcji tlenków azotu w systemie komorowym, stare jak cały problem produkcji kwasu siarkowego tą metodą, uzyskało w ostatnich latach dzięki pracy uczonego radzieckiego M a l i n a[1]) niespodziewanie proste wyjaśnienie.

W dotychczas znanej literaturze technicznej[2]) nie było jasnego wytłumaczenie, dlaczego absorpcja w wieżach Gay-Lussaca przechodziła od pewnego minimum do ściśle określonego maksimum i spadała znowu do niemal pierwotnej minimalnej wartości.

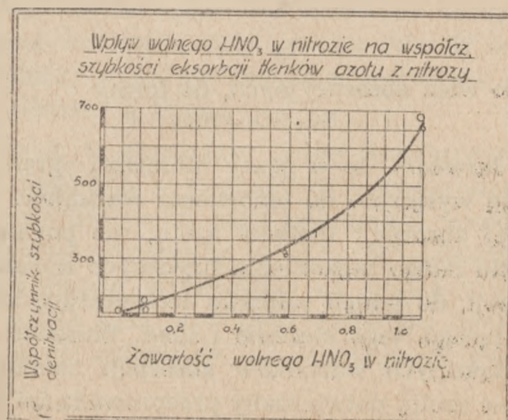
Schematy przebiegu reakcji absorpcji przedstawić można następującymi reakcjami:


$2\,H_2SO_4 + N_2O_3 = 2\,SO_5NH + H_2O$ . . . (1)


$H_2SO_4 + 2\,NO_2 = SO_5NH + HNO_3$ . . . (2)

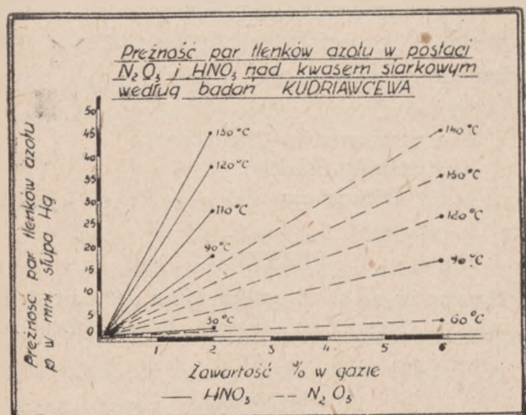

$H_2SO_4 + HNO_3 = SO_5NH + H_2O + 1/2\,O_2$ . . (3)

Badania przeprowadzone przez M a l i n a, K e l m a n a, U s p i a n s k a j a[3]), naświetliły to zagadnienie wszechstronnie. W szeregu doświadczeń, których wyniki ujęto w wykresy, określili oni zależność współczynnika szybkości denitracji od różnych czynników, a w szczególności od zawartości wolnego HNO_3 w nitrozie. Rezultaty tych badań uwidocznione są na wykresie 1.



Rys. 1.

Jeżeli wykres ten uzupełnimy wynikiem badań K u d r i a w c e w a [1]) przedstawionym na wykresie 2, to optymalne warunki absorpcji chemicznej wież Gay-Lussaca sprecyzować można jak następuje:



Rys. 2.

Optymalne pod względem chemicznym warunki absorpcji wież Gay-Lussaca otrzymamy wówczas, gdy na końcu systemu komorowego, przed wejściem gazów do wież Gay-Lussaca, tlenki azotu będą w formie dającej najmniejszą prężność par tych tlenków nad rozpuszczającym je kwasem siarkowym. Warunkom takim odpowiada schemat reakcji (1), natomiast nie odpowiadają reakcje (2) i (3), gdzie obecność wolnego HNO_3 podnosi prężność par i przyspiesza odwrotny proces eksorpcji.

Całe zagadnienie upraszcza się tym samym do sprowadzenia tlenków azotu, w chwili wejścia gazów do wież absorpcyjnych, do formy

$$NO \cdot NO_2 = N_2O_3 .$$

Podkreślam, że w pracy niniejszej ograniczyłem się wyłącznie do omówienia warunków chemicznej absorpcji tlenków azotu, nie poruszając zupełnie całego zagadnienia fizycznych warunków absorpcji, do jakich zaliczam temperaturę kwasu zraszającego, jego stężenie i ilość. Słuszność tak zdefiniowanych warunków absorpcji chemicznej tlenków azotu, potwierdziły przeprowadzone przeze mnie badania ruchowe na systemie komorowym produkcji kwasu siarkowego w Luboniu [4]).

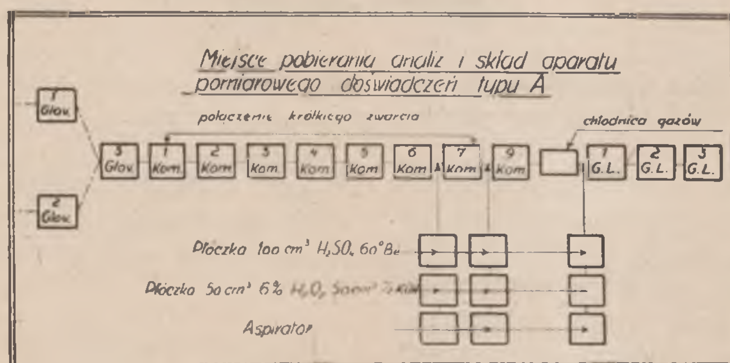
W badaniach tych wyszedłem z następującego założenia: pozostawiając obieg tlenków azotu w systemie komorowym bez zmian, zmieniam ilość dopływu SO_2 z pieców pirytowych. Tym sposobem osiągam w systemie kolejno trzy stany pracy komór: a) przez zmniejszenie dopływu SO_2 wywołuję w systemie procentowy nadmiar tlenków azotu; b) przez znaczne powiększenie dopływu SO_2 wywołuję w systemie nadmiar procentowy SO_2, czyli automatycznie niedomiar tlenków azotu; c) wreszcie przechodząc od stanu a) do b), muszę natrafić na najlepszy wzajemny stosunek tlenków azotu do SO_2.

Te trzy stany pracy systemu komorowego odbijają się na jakości absorpcji wież Gay-Lussaca.

Jako wykładnik jakości absorpcji wież przyjmuję fluktuacje wartości nitrozy, badanej przy pomocy mianowanego roztworu $KMnO_4$, a określającej ilość tlenków azotu rozpuszczonych w kwasie zraszającym. Jako optymalne warunki absorpcji przyjmuję taki stan pracy komór, przy którym wartości nitrozy w czasie przeprowadzania prób będą miały tendencję zwyżkową lub conajmniej utrzymywać się będą na tym samym poziomie.

Zmieniając warunki pracy systemu wg opisanych stanów a), b), c) i badając jednocześnie kierunek wahań nitrozy, przeprowadzam analizę gazów w trzech ostatnich komorach przy pomocy płóczek gazowych.

Rozmieszczenie i zawartość płóczek gazowych przedstawia schemat nr 3.

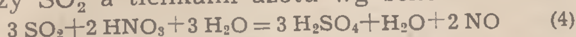


Rys. 3.

Zadaniem płóczek jest zaabsorbowanie tlenków azotu w następującej kolejności: pierwsza płóczka z stężonym kwasem siarkowym winna zaabsorbować te tlenki azotu, które znajdują się w danym momencie w formie N_2O_3 lub NO_2, natomiast nie zaabsorbuje tlenków w formie NO, które przechodząc do płóczki 2 zostaną tam utlenione do formy NO_2 lub N_2O_3 i zaabsorbowane. Wyniki doświadczeń przedstawia tabela 4.

Przedstawione w tabeli analizy typu 5A przeprowadziłem w warunkach stanu b), kiedy to zastosowałem w systemie komorowym nadmiar SO_2

w stosunku do tlenków azotu. W wyniku tego układu w całym systemie komorowym nadmiar SO_2 powodował w każdym momencie reakcję między SO_2 a tlenkami azotu wg schematu:



$$3\,SO_2 + 2\,HNO_3 + 3\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + H_2O + 2\,NO \qquad (4)$$

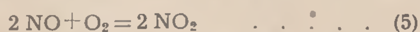
Wyniki doświadczeń typu 3A - 4A - 5A - 6A
Badanie składu tlenków azotu w ostatnich komorach systemu przy zmiennych warunkach pracy systemu

Typ doświadcz.	Komora	Gr NO/m³		Nr. kontr.	Średnie temp.			Różnica temp. I—IX Kom	Nitroza ! w gr HNO_3/100 cm³ kwasu w okr pob prób		
		1 Płóczka	2 Płóczka		VII Kom.	VIII Kom.	IX Kom.		na pocz.	w poł	na końcu
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3A	VIII	6,65	2,41	A3	58	49		48	38	38	39
	IX	9,11	0.27	"			48				
	VII	8.69	4.56	A4	48			55	37	38	33
3A	VIII	15,55	0.80	"		45					
	IX	16,94	0,54	"			38				
	VII	7,51	4,08	A8	56			54	36	38	38
3A	VIII	10,17	0.49	"		50					
	IX	11.12	0.23	"			40				
	VII	2,90	0	A1	54			56	36.1	34.5	34
4A	VIII	9,32	0	"		43					
	IX	9,32	0	"			42				
	VII	5.58	0	A2	46			57	36	35	34,5
4A	VIII	7,08	0	"		39					
	IX	8,79	0	"			38				
	VII	11,2	0	A9	44			59	31	29	29
4A	VIII	7,5	0	"		32					
	IX	17,9	0	"			30				
	VII	4.93	3.22	A5	50			43	36	33	31
5A	VIII	6,76	3,48	"		47					
	IX	6.65	4.02	"			49				
	VII	10,83	1,54	A6	47			46	36	31	30
5A	VIII	14,15	2,14	"		48					
	IX	13,30	6.97	"			46				
	VII	7.19	0	A10	50			48	34.0	34.0	34.5
6A	VIII	9,25	1,12	"		50					
	IX	10,00	0,2	"			45				

Rys. 4.

której jedynym i końcowym rezultatem było zawsze doprowadzenie tlenków azotu w dużej ilości do stanu NO. Potwierdzeniem tego przypuszczenia jest duża zawartość płóczki 2 w rubryce 4 powyższej tabeli. W tejże tabeli w rubrykach 10—12 wyniki badań nitrozy wykazujące wartości malejące wskazują na złą absorpcję.

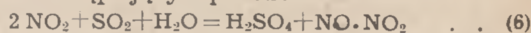
Analizy typu 4A przeprowadziłem w warunkach stanu a), kiedy w systemie zaistniał nadmiar tlenków azotu. W wyniku tego układu już na początku systemu, a w każdym razie przed połową jego objętości reakcyjnej całość SO_2 przeszła utlenienie wg wzoru (4). W pozostałej pojemności komór wytworzony przez reakcję (4) NO w nieobecności SO_2 ma czas utlenić się całkowicie wg wzoru:



$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2 \qquad (5)$$

W końcu systemu a nawet już za VII komorą (80% objętości) całość tlenków azotu znajduje się w formie NO_2, jak to potwierdza rubryka 4. tabeli, z której wynika iż całość tlenków azotu zaabsorbowana została w płóczce pierwszej. Wartości malejące rubryk 10—12 i w tym wypadku wskazują na złą absorpcję, która uwidacznia się zresztą w systemie wydobywaniem się czerwonych niezaabsorbowanych tlenków azotu z wieży Gay-Lussaca.

W tym układzie nadmiaru tlenków azotu i złej absorpcji tlenków azotu w formie NO_2, przepuszczam, przy pomocy połączenia nazwanego „połączeniem krótkiego zwarcia", uwidocznionym w schemacie montażowym (rys. 3), bogate w SO_2 gazy z pierwszej komory bezpośrednio do przedostatniej komory produkcyjnej. Zawór gazowy na tym połączeniu pozwala na dowolną regulację ilości przepływu gazów bogatych w SO_2. Przy pewnym wyregulowaniu przepływu obserwuję znaczną poprawę warunków absorpcji, uwidaczniającą się w doświadczeniu typu 6A. W rubryce 4 tych doświadczeń obserwujemy, przed miejscem dodawania SO_2 z pierwszej komory, nieobecność wolnego NO, podobnie jak to miało miejsce w analizach typu 4A. Dodanie w komorze VII pewnej ilości SO_2, powoduje w myśl reakcji (4) powstawanie pewnych ilości NO, zależnych od ilości dopuszczonego SO_2. Reakcję tę można sobie wyobrazić w następujący sposób:

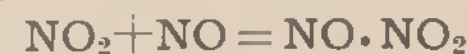


$$2\,NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO \cdot NO_2 \qquad (6)$$

albo też, bardziej obrazowo, przy pomocy dwóch reakcji:



$$NO_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO \qquad (7)$$



$$NO_2 + NO = NO \cdot NO_2$$

Wyniki analiz płóczki drugiej za IX komorą prawie nie wykazują wolnego NO. Natomiast wartości nitrozy w rubrykach 10—12 mają tendencję zwyżkową wskazującą na dobre warunki absorpcji.

Wreszcie pomiędzy stanem a) a stanem b) osiągnąć można pewien stan pośredni c) charakteryzujący się dobrymi wynikami absorpcji, jak to wykazują analizy typu 3A w rubrykach 10—12. Znamienne są tu wartości rubryki 4, gdzie w miarę zbliżania się do końca systemu obserwujemy zanikanie wolnego NO.

Na podstawie powyższych doświadczeń dochodzę do następujących konkluzji:

Ostatecznym wynikiem szeregu reakcji pośrednich pomiędzy SO_2 a tlenkami azotu jest z jednej strony H_2SO_4 a z drugiej strony NO. Tak długo jak w atmosferze gazów komorowych znajduje się nadmiar SO_2 każdy wyższy tlenek azotu zostaje przez działanie SO_2 zredukowany. Jeżeli nadmiar SO_2 jest tak duży, iż nieutlenione SO_2 znajduje się w znaczniejszej ilości w ostatniej komorze, wówczas gazy wchodzące do wieży Gay-Lussaca zawierają duży procent NO. W tej formie tlenki azotu nie zostają absorbowane, straty w systemie są duże.

Jeżeli w atmosferze gazów komorowych jest zbyt mało SO_2 w stosunku do tlenków azotu, już w pierwszej części całej pojemności komór SO_2 całkowicie przechodzi w SO_3. W dalszych częściach komór, wytworzony na skutek utlenienia SO_2 — NO, pod wpływem nadmiaru powietrza, przechodzi całkowicie lub w znacznym procencie w NO_2.

W tej formie tlenki azotu zgodnie z wywodami M a l i n a [1]) absorbowane są tylko częściowo

z powodu tworzącego się kwasu azotowego wg reakcji (2). Straty tlenków azotu są znaczne.

Istnieje wreszcie stan pośredni między niedoborem a nadmiarem SO_2 w atmosferze gazów. Stan ten, jak wykazują przeprowadzone doświadczenia, zaistnieje tylko wówczas, gdy nie będzie w gazach podlegających absorpcji ani nadmiaru NO_2, ani nadmiaru NO.

Innymi słowy, optymalne warunki absorpcji uzyskamy tylko wówczas, gdy stosunek $NO_2 : NO$ w gazach podlegających absorpcji będzie się równał dokładnie jedności. Stan ten osiągamy, gdy skład tlenków azotu odpowiadać będzie ściśle wzorowi



$$NO + NO_2 = N_2O_3 .$$

Już w trakcie powyższych wywodów wykrystalizowuje się inna zależność, będąca niejako kluczem do otrzymania takiego składu gazów końcowych, by uzyskać optymalne warunki absorpcji.

I tak w omówieniu wyników badań gazów końcowych systemu wspominałem często o nadmiarze lub niedomiarze SO_2 w stosunku do tlenków azotu, jako o czynniku decydującym o jakości absorpcji wież Gay-Lussaca. Określając przez NO wszystkie tlenki azotu, uzależniam absorpcję wież Gay-Lussaca od stosunku NO/SO_2 na początku systemu to znaczy po przejściu wieży Glovera.

Zależność tę wyrażam jak następuje:

Istnieje dla danych warunków pracy systemu jeden i tylko jeden ściśle określony stosunek NO/SO_2 na początku systemu gwarantujący najlepsze warunki absorpcji tlenków azotu na końcu systemu.

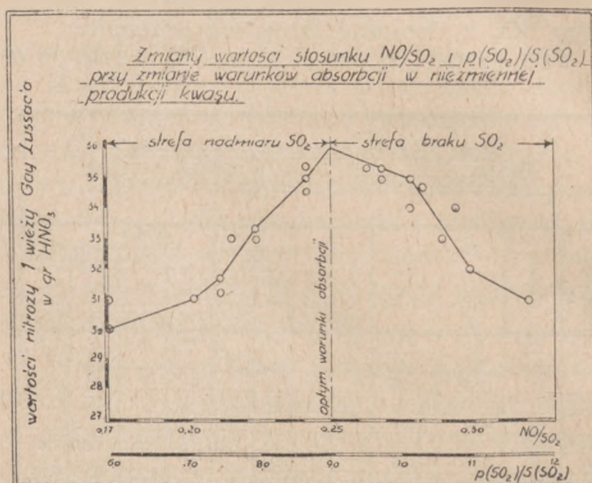
To twierdzenie udowodniłem szeregiem doświadczeń i prób ruchowych wykonanych przy różnych intensyfikacjach systemu.

Znane metody analityczne określenia tlenków azotu, szczególnie gdy te ostatnie znajdują się w różnych stanach utlenienia, nastręczają dla praktycznego zastosowania osiągniętych wyników duże trudności. Pomijam więc w niniejszym szczegółowy opis wszystkich przeprowadzonych doświadczeń mających na celu określenie całkowite tlenków azotu na początku systemu. Drogą zastosowania całego szeregu płóczek i niezależnie przeprowadzanych pomiarów udało mi się określić cyfrowo wartość bezwzględną stosunku NO/SO_2.

Niezależnie przeprowadzone doświadczenia przy tym samym natężeniu produkcji systemu ująłem w wykres 5:

W ciągu przeprowadzania doświadczeń natrafiłem na znacznie łatwiejszą w doświadczalnym ujęciu zależność, której ścisłe i szybkie określenie nie nastręcza trudności.

Jak już wspomniałem wyżej, absorpcja tlenków azotu w wieżach G-L. zależy tylko i wyłącznie od stosunku NO/SO_2 na początku systemu. Jak wynika z wykresu 5, możemy stany pracy systemu podzielić na trzy gatunki:



Rys. 5.

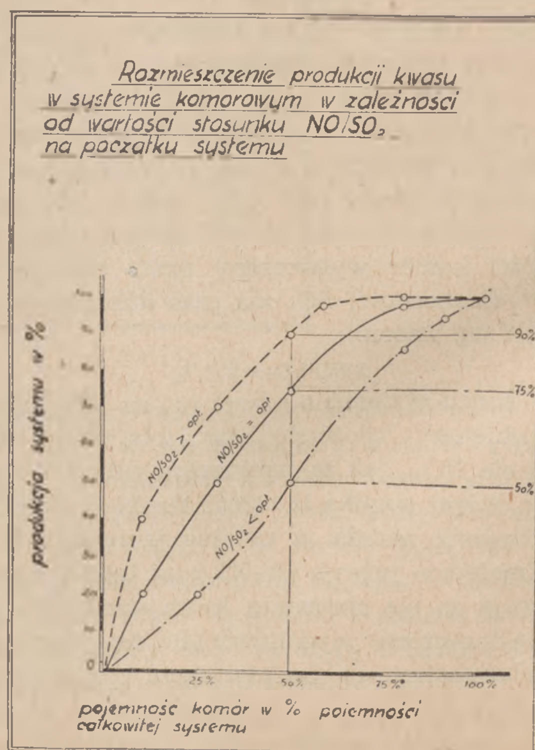
a) $NO/SO_2 >$ opt. absorpcja jest zła z powodu zbyt małej ilości SO_2, powodującej tworzenie się w gazach końcowych nadmiaru NO_2;

b) $NO/SO_2 <$ opt. absorpcja jest zła z powodu nadmiaru SO_2 i tym spowodowanej obecności NO w gazach końcowych;

c) $NO/SO_2 =$ opt. absorpcja jest najlepsza, gazy końcowe mają skład N_2O_3.

Utrzymując przez pewien czas w systemie stan a), potem b) i c), przeprowadziłem łatwą i szybką metodą R e i c h a - R a s c h i g a [5]) badania gazów w poszczególnych częściach systemu na zawartość SO_2.

Średnie wyniki poszczególnych trzech stanów ująłem w wykres 6.



Rys. 6.

Analizując powyższy wykres dochodzę do następujących konkluzji:

W ścisłej zależności od stosunku NO/SO_2 na początku systemu otrzymuję wahania stosunku $p(SO_2) . s(SO_2)$ (($p(SO_2)$ nazywam stężenie objętościowe SO_2 na początku systemu tzn. już przed wieżami Glowera, $s(SO_2)$ nazywam stężenie objętościowe SO_2 w połowie pojemności komór).

Im większy jest stosunek NO/SO_2 tym większy jest także $p(SO_2)/s(SO_2)$. W konkluzji NO/SO_2 optymalne odpowiada $p(SO_2)/s(SO_2)$ optymalnemu. Jest to ze względów praktycznych ogromnie ważne uproszczenie, gdyż określenie zawartości objętościowej SO_2 w gazach w dowolnym miejscu systemu można przeprowadzić bez trudności i z wystarczającą dokładnością w ciągu kilku minut.

W wyniku kilkumiesięcznych doświadczeń sprawdziłem całkowitą zgodność tych przypuszczeń, określając dla obydwóch stosunków wartości liczbowe. Niektóre cyfry odnoszące się wyłącznie do optymalnych warunków absorpcji przedstawia załączona tabela 7.

Niektóre wyniki analiz przy optymalnych warunkach absorbcji w systemie komorowym kwasu siarkowego

Intensywność produkcji w kg H_2SO_4 na m^3 systemu	Zawartość gr SO_2/m^3 w 1-szej komorze	Zawartość gr NO/m^3 w 1 szej komorze	Zawartość gr SO_2/m^3 na pocz. systemu przed wieżą Glowera	Zawartość gr SO_2/m^3 w połowie systemu	Stosunek NO/SO_2 rubr 3 : rubr 2	Stosunek $p. SO_2/s. SO_2$ rubr 4 : rubr 5	Stosunek rubr 6 : rubr 1	Stosunek rubr 7 : rubr 1
1	2	3	4	5	6	7	8	9
6.9	56.9	11.1	237	32.4	0.195	7.31	0.0282	1.06
6.9	66.35	13.0	238	31.8	0.196	7.48	0.0289	1.085
8.8	53.4	13.4	244	27.1	0.251	9.00	0.0285	1.02
8.8	54.1	13.42	248	27.6	0.248	9.00	0.0282	1.02
9.5	54.1	14.9	252	25.4	0.262	9.92	0.0276	1.04
9.5	53.7	13.65	254	25.2	0.264	10.1	0.0278	1.065
9.5	54.3	14.3	254	25.4	0.263	10.0	0.0277	1.05
9.9	60.0	16.6	261	24.2	0.273	10.8	0.0279	1.09
9.9	64.2	17.9	276	25.4	0.279	10.85	0.0282	1.095

Rys. 7.

Zastąpienie stosunku NO/SO_2 przez stosunek $p(SO_2)/s(SO_2)$ nadaje tym wynikom wartość w kontroli bieżącej pracy systemu komorowego lub wieżowego. Ustalenie niejako wzorców dla każdego systemu w cyfrach szczegółowych nie przedstawia specjalnej trudności. Kontrola składu gazów wykonywana metodą Reicha-Raschiga daje natychmiast gotowy wynik stosunku $p(SO_2)/s(SO_2)$, pozwalający na stałą kontrolę składu gazów dla utrzymania optymalnych warunków absorpcji.

Tabela 7 daje prócz tego dalszą jeszcze ciekawą zależność. Bezwzględna wartość optymalnego stosunku NO/SO_2 lub $p(SO_2)/s(SO_2)$ jest dla danej aparatury wartością stałą tylko w założeniu niezmienności natężenia produkcji. Natomiast wartości optymalnego stosunku wzrastają wraz z wzrostem intensywności produkcji. Iloraz wartości optymalnego stosunku przez cyfrę określającą intensywność produkcji jest dla danego systemu cyfrą stałą. (rubryki 8 i 9 tabeli 7). Na podstawie powyższych danych przeprowadziłem na aparaturze komorowej typu „intensywnego" szereg badań sprawdzających, których wyniki w całej rozciągłości potwierdziły dużą przydatność stosowania stałej kontroli przebiegu procesu przez określenie stosunku $p(SO_2)/s(SO_2)$. Metoda ta znacznie szybsza niż obserwowanie wahań wartości nitrozy, co w praktyce dotychczas było jedynym sprawdzianem jakości absorpcji, pozwala na stałe utrzymywanie procesu w granicach bardzo wąskich najlepszej absorpcji. Przy stałym przeprowadzaniu tych analiz osiągnąć można znaczne zmniejszenie strat tlenków azotu.

Określenie stosunku $p(SO_2)/s(SO_2)$ znajduje dalej zastosowanie przy stwierdzaniu najwyższej zdolności produkcyjnej aparatury.

System komorowy podzielić można na dwie części:

(a) część utleniająca SO_2

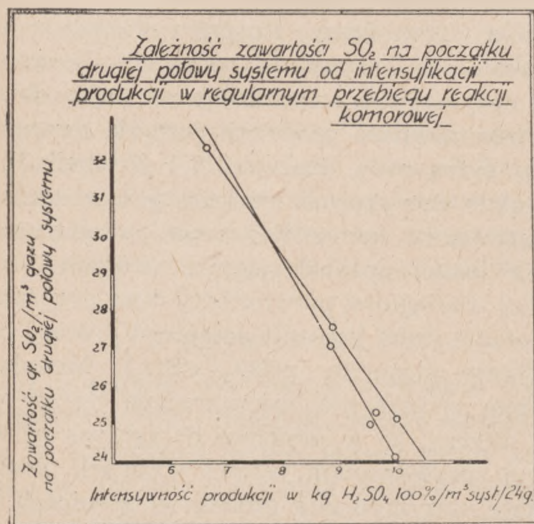
(b) część regenerująca tlenki azotu.

Tak w części (a) jak i (b) zachodzą obydwa rodzaje reakcji, tylko procentowy ich udział jest różny. W części (a) mamy 90% reakcji utlenienia SO_2, natomiast w części (b) tylko resztę.

Aby absorpcja tlenków azotu w wieżach G-L. przebiegała prawidłowo, potrzebna jest w części (b) pewna ściśle określona ilość SO_2. Ilość tę reguluje czas przepływu gazów w części (b) oraz zestaw tlenków azotu na początku tej części. Im dłuższy jest przelot gazów w części (b) lub im więcej tlenków azotu wchodzi do części (b) w formie NO_2, tym więcej potrzeba SO_2 w tej części systemu dla redukcji nadmiaru NO_2, tak aby gazy wlotowe do wież absorpcyjnych utrzymywały się w optymalnym stosunku odpowiadającym związkowi $N_2O_3 = NO + NO_2$.

Zwiększanie wydajności systemu komorowego odbywa się drogą jednoczesnego zwiększania przepływu SO_2 i zwiększania obiegu tlenków azotu. To podwyższenie głównych składników procesu ma jako skutek zwiększenie się intensywności reakcji w pierwszej części (a) komór. Im reakcja w pierwszej części systemu jest intensywniejsza, tym mniej potrzeba SO_2 w drugiej części komór (b), gdyż mniej do tej części komór przechodzi tlenków azotu wyższych niż NO. W tabeli 7, ru-

bryka 5, obserwujemy rzeczywiście iż w miarę podnoszenia się wydajności systemu zawartość SO_2 w części (b) komór maleje.



Rys. 8.

Teoretycznie nastąpi moment kiedy na początku części (b) wszystkie tlenki azotu będą w formie NO a zawartość SO_2 w gazach zbliży się do 0. Stan taki nastąpić mógłby tylko przy stosowaniu bardzo szybkich przepływów gazów, oraz tak silnej reakcji w części (a) komór, że przy tym wytworzona temperatura działałaby zbyt korodująco na ściany komór.

Praktycznie określić można, iż granicą wydajności aparatury jest moment, od którego począwszy, w miarę dalszego zwiększania intensywności produkcji, zawartość SO_2 na początku części (b) komór nie maleje.

Przekroczenie tego momentu prowadzić musi do poważnych strat w tlenkach azotu.

Zmiany aparaturowe powodujące powiększenie powierzchni reakcyjnej lub zwiększenie obiegu kwasów zraszających, powodować muszą także zmiany wartości optymalnych NO/SO_2 a tym samym $p(SO_2)/s(SO_2)$.

Jeżeli zmiany aparatury wprowadzone są w pierwszej połowie systemu (a), to w tej części przejście SO_2 w SO_3 będzie intensywniejsze. Dla utrzymania minimalnego $s(SO_2)$ potrzebnego w drugiej części komór (b) trzeba podwyższyć ilość początkową $p(SO_2)$. Wprowadzenie zatem zmian aparaturowych intensyfikujących produkcję w pierwszej części systemu pociąga za sobą powiększenie stosunku optymalnego $p(SO_2)/s(SO_2)$, i NO/SO_2, wymaga zatem zwiększenia tak ilości wprowadzonego SO_2 jak i znacznie większego podwyższenia obiegu tlenków azotu.

Jeżeli natomiast zmiany aparatury intensyfikującej wprowadzimy w drugiej połowie systemu (b), $s(SO_2)$ musi być wyższe, stosunek optymalny $p(SO_2)/s(SO_2)$, lub NO/SO_2 musi ulec zmniejszeniu. W tym wypadku obieg tlenków azotu dla tej samej globalnej produkcji może być niższy.

Tym tłumaczy się praktycznie stosowana metoda intensyfikacji systemu komorowego, przez wbudowanie w drugiej połowie systemu wież produkcyjnych, zwiększających powierzchnię reakcyjną i ilość kwasów zraszających, przy nieznacznym tylko powiększeniu strat tlenków azotu, a znacznym powiększeniu wydajności systemu z jednostki pojemności.

RÉSUMÉ

Comme résultat d'une série d'expériences techniques exécutées à la fabrique d'acide sulfurique à Luboń près Poznań, l'auteur a trouvé que l'optimum d'absorption des oxydes d'azote dans les tours de Gay-Lussac correspond à la composition des gaz nitreux dans ces tours, où NO et NO_2 doivent se trouver en quantités équivalentes.

Pour atteindre cette composition optimale du mélange nitreux il est nécessaire d'ajuster le coefficient: oxydes d'azote/SO_2 en tête du système. L'auteur a trouvé qu'afin de régler la marche de l'installation on peut avoir recours en place de ce coefficient à la relation: $p(SO_2)/s(SO_2)$, puisque sa valeur optimale coincide avec celle de l'optimum du rapport: oxydes d'azote/SO_2.

$p(SO_2$ indique la teneur du gaz initial en SO_2 (pc. vol.) et $s(SO_2)$ — celle en SO_2 du gaz après son passage de la moitié du total du volume des chambres. Ces deux chiffres se laissent évaluer très facilement par dosage de SO_2 d'après Reich-Raschig.

La valeur de $p(SO_2)/s(SO_2)$ varie avec l'intencité de la marche d'un système donné, mais son rapport au débit d'acide sulfurique par m^3 de l'installation est constant.

L'introduction dans un système, afin d'en augmenter le rendemet, d'éléments auxiliaires dans sa première partie, entrainerait la nécessité d'augmenter largement la quantité des oxydes d'azote mise en jeu, tandis qu'avec des modifications analogues apportées à la construction du train arrière — la quantité globale des gas nitreux pourrait être moins elevée.

Le régime-limite admissible pour la marche d'une installation est atteint, quand la valeur de $s(SO_2)$ cesse de diminuer, quoiqu'on augmente $p(SO_2)$ tout en fournissant les quantités nécessaires de gaz nitreux dans l'installation.

Luboń, p. Poznań.

PRZYPISY.

1) Malin: Proizwodstwo siernoj kisłoty. 2) Lunge-Waeser: Handbuch d. Schwefels. Fabr. Pierron: Les procédés modernes de fabrication de l'acide sulfurique. Z. angew. Chemie 1931 str. 821. 3) K. M. Malin, F. N. Kelman, i inni: Eksorpcja tlenków azotu z nitrozy. 4) A. Swinarski: Optymalne warunki absorpcji wież Gay-Lussaca w systemie komorowym, jako funkcja stosunku NO/SO_2 na początku systemu. Praca doktorska, Poznań.

PRZEGLĄD LITERATURY

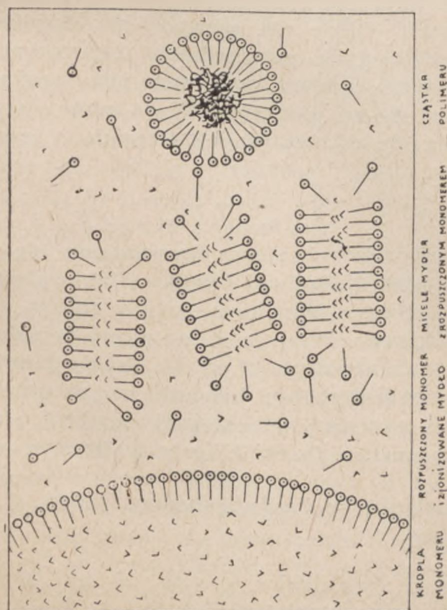
TECHNOLOGIA ORGANICZNA.

Rola emulgatorów w polimeryzacji. J. I. P. Staudinger. Chem. and Ind. **36**, 563, (1948).

Polimeryzacja w emulsji, dzięki temu, że znacznie upraszcza zagadnienia związane z odprowadzaniem ciepła i masy, znalazła w przemyśle szerokie zastosowanie. Mechanizm polimeryzacji jest nam jednak dotychczas bardzo mało znany. Autor, ograniczając się do rozważenia wypadku, gdy monomer jest rozpuszczany przez substancje emulgujące oraz przez polimer, podaje nową koncepcję mechanizmu reakcji, opartą na szeregu danych eksperymentalnych. Koncepcja ta, chociaż zbyt upraszcza złożony mechanizm polimeryzacji w emulsji, może służyć jednak jako jego zarys.

W roztworze mydła w wodzie przy pewnym krytycznym stężeniu zachodzi grupowanie się jonów mydła i tworzenie miceli. Według powszechnie przyjętego zapatrywania micele te składają się z dwu warstw molekuł mydła, skierowanych do siebie homopolarnymi końcami. Jeśli sporządzimy w roztworze mydła zawiesinę monomeru, niewielka część jego ulegnie rozpuszczeniu, przy czym wielkość ta nie będzie ulegać zmianie w miarę zwiększania stężenia mydła, dopóki stężenie to nie przekroczy wspomnianej wartości krytycznej. Po przekroczeniu tej wartości rozpuszczalność monomeru silnie wzrasta. Zjawisko to jest powodowane szczególnego rodzaju rozpuszczaniem, polegającym na wnikaniu molekuł monomeru z roztworu pomiędzy homopolarne końce molekuł mydła w miceli, i przechodzeniem nowych ilości monomeru z zawiesiny do roztworu, na skutek zakłócenia równowagi.

Zawiesina monomeru w wodnym roztwrze mydła jako emulgatora o stężeniu wyższym niż krytyczne będzie się więc składać z następujących składników: 1) z kropel monomeru otoczonych warstwą molekuł emulgatora; 2) z wodnego roztworu monomeru i emulgatora; 3) z miceli emulgatora, wewnątrz których znajdują się molekuły monomeru (rys. 1).



Ilość rozpuszczonego monomeru wzrasta wraz z ilością mydła znajdującego się w postaci miceli, przy czym wzrost ten nie jest powodowany zwiększaniem się grubości warstwy monomeru w miceli, lecz zwiększaniem się powierzchni utworzonej przez homopolarne zakończenia molekuł mydła. Warstwa monomeru w miceli mydła osiąga w warunkach nasycenia wartość stałą, zależną jedynie od natury mydła i monomeru. Możliwym jest, że rozpuszczone w miceli molekuły monomeru ulegają orientacji. Tłumaczyć to może niską energię aktywacji, jaką widzimy przy polimeryzacji w emulsji. Fakt, że polimeryzacja nienasyconych kwasów zaadsorbowanych na granicy faz woda — powietrze zachodzi z niezwykle niską energią aktywacji, może podtrzymywać koncepcję orientacji molekuł monomeru w miceli, oraz wpływu tego zjawiska na szybkość polimeryzacji.

Jeżeli reakcję polimeryzacji będziemy prowadzić w obecności rozpuszczalnych w wodzie katalizatorów o typie nadtlenków, katalizatory te w wyżej przytoczonym układzie zawiesina monomeru — roztwór — micele będą przeważać przede wszystkim w roztworze wodnym. Jeśli się weźmie pod uwagę, że monomer jest również w pewnym niewielkim stopniu rozpuszczony w wodzie, wydaje się całkiem uzasadnionym, że proces aktywacji molekuł monomeru przez wolne rodniki katalizatora zachodzi głównie w roztworze wodnym. Powstaje teraz kwestia ustalenia miejsca wzrostu polimeru, gdyż biorąc pod uwagę niskie stężenie monomeru w roztworze wodnym, zdaje się nieprawdopodobnym, aby wzrost polimeryzacji w tym ośrodku mógł zachodzić z obserwowaną szybkością.

Wzrost polimeru może więc zachodzić albo w kroplach zawiesiny monomeru, albo w micelach gdzie monomer jest obecny w dość dużym stężeniu. Jest chyba bardziej prawdopodobnym, że rodnik obładowany kilku molekułami monomeru, łatwiej będzie dyfundował do głębi miceli niż do kropli monomeru, której powierzchnia gęsto pokryta molekułami mydła przedstawia pewną energetyczną przeszkodę. Liczba molekuł monomeru, z których jest zbudowana molekuła polimeru, jest jednak znacznie wyższa od liczby molekuł monomeru zawartych w miceli. Prawdopodobnie więc micela jest początkowym miejscem wzrostu polimeru.

Badania przeprowadzone przez prowadzenie polimeryzacji przy naświetlaniu promieniami rentgenowskimi potwierdziły to, gdyż micele pod koniec polimeryzacji miały znów pierwotne wymiary pustej miceli. Wynika z tego, że polimer w pewnym momencie oddziela się od miceli i rozpoczyna w wodzie samodzielną egzystencję. Po oddzieleniu się polimeru micela może więc znów rozpuszczać monomer, który się będzie w jej wnętrzu polimeryzował.

Cząstki polimeru, które odłączyły się od miceli są bardzo małe i ze względu na dużą powierzchnię właściwą zużywają dużo molekuł mydła dla swej stabilizacji. Z chwilą zjawienia się dostatecznej ilości cząstek polimeru, cała ilość mydła zarówno w postaci micelarnej jak i zjonizowanej zostanie zaadsorbowana przez te cząstki tak, że w układzie miceli już nie będzie, i dalsza reakcja wzrostu polimeru będzie zachodzić z molekułami monomeru, które znajdują się w roztworze wodnym. Oczywiście moment zaniku miceli będzie zależał od początkowej ilości mydła w roztworze; tak np. gdy użyjemy 2—3% roztworu laurynianu potasu micele znikają w chwili, gdy 13—20% monomeru uległo polimeryzacji.

Zgodnie z powyższym założeniem po zniknięciu miceli nie powinny się tworzyć nowe cząstki polimeru, lecz cząstki istniejące powinny wzrastać przez cały czas reakcji. Jeżeli cząstki polimeru nie wzrastają przez zderzanie się mniejszych cząstek polimeru, przeciętna wielkość polimeru będzie zależała od początkowego stężenia mydła.

Dalszy proces polimeryzacji przebiega w ten sposób, że molekuły monomeru będą dyfundować do wnętrza cząstki polimeru, gdzie stężenie polimeru jest bardzo duże; wzrost polimeru w takiej cząsteczce zachodzi przeto w układzie homogenicznym o dużej wiskozie, co ma wielki wpływ na dalszy przebieg polimeryzacji. Oczywiście odnosi się to tylko do wypadków, gdy monomer jest rozpuszczalny w polimerze jak styren i jego pochodne, estry akrylowe i metakrylowe, estry winylowe itp. Zawiesina monomeru jest ośrodkiem zaopatrującym fazę wodną w molekuły monomeru; z fazy wodnej molekuły dyfundują z kolei do wnętrza cząstki polimeru. Szybkość dyfuzji jest tak duża, że z chwilą gdy 50—60% monomeru uległo polimeryzacji, całkowita pozostała ilość monomeru już zdążyła przedyfundować do cząstek polimeru.

W dalszym ciągu artykułu autor omawia wyniki przeprowadzonych eksperymentów ze styrenem i chlorkiem winylu.

Sądząc z tych doświadczeń, na szybkość polimeryzacji w okresie aktywacji głównie wpływa stężenie mydła tj. ilość miceli; ponieważ jednak po zniknięciu miceli szybkość reakcji nie opada, wnioskujemy, że o przeciętnej szybkości polimeryzacji decyduje ilość cząstek polimeru. Stężenie mydła wywiera również swój wpływ na ciężar molowy polimeru. Interesującym jest przy tym fakt, że wzrost szybkości reakcji oraz ciężaru molowego polimeru ze wzrostem stężenia mydła przy stałym stężeniu katalizatora, są od natury katalizatora niezależne.

Należy zwrócić uwagę, że powyższe zjawiska obserwowano jedynie w wypadkach, gdy polimer rozpuszczał się względnie pęczniał w monomerze.

Pozostaje jeszcze do stwierdzenia, jaka jest rola emulgatora w reakcjach, w których polimer jest nierozpuszczalny w monomerze. W tym celu przeprowadzono badania z chlorkiem winylu i chlorkiem winylidenu. Wyniki wskazują, że polimeryzacja w dużym zakresie przebiega tutaj również poprzez micele i cząstki polimeru, jednak reakcja przebiega częściowo również w kroplach zawiesiny monomeru.

Z. Matuszewski

RÓŻNE.

Problem azotanu amonowego. L'Ind. Chim. 35, 162 (1948).

Nowy komunikat o eksplozji azotanu amonowego w Texas-City w kwietniu 1947 r. stanowi studium przyczyn tej eksplozji opracowane przez chemików U. S. Army Ordnance Dep. w Picatinny Arsenal, New-Jersey.

Azotan amonu znajdujący się w czasie eksplozji na obu barkach był produktem granulowanym pokrytym woskiem (0,75%) i gliną (3,5%). Opakowany był w workach papierowych poszóstnych, celem zabezpieczenia produktu przed wilgocią. Worki wagi à 100 lbs ułożone były w stosy na spodzie statku na drewnianych dźwigarach. Świadkowie podają, że eksplozję poprzedził pożar, trwający ponad godzinę.

Autorzy wspomnianego wyżej komunikatu przedstawiają mechanizm eksplozji w sposób następujący: papierowe opakowanie względnie drewniane dźwigary w jakiś przypadkowy sposób zostały zapruszone ogniem. Następstwem tego było powolne palenie się, dla którego źródłem tlenu był raczej azotan amonu niż powietrze. Wywiązujące się ciepło powodowało topienie się azotanu i wchodzenie w reakcję z woskiem, papierem opakowania i drzewem, dając w rezultacie tej reakcji mieszaninę gazową tlenku węgla, tlenków azotu i ciężkich gazów — bezwodników. Owa mieszanina będąc cięższą od powietrza, wypierała je ze spodu okrętu. Po zatrzaśnięciu się drzwiczek włazu w pokładzie statków, ciśnienie wewnątrz gazów rosło (stwierdzili to świadkowie). Mieszanina osiągnąwszy stężenie odpowiadające dolnej granicy wybuchowości i temperaturze zapłonu, — eksplodowała.

Owa eksplozja wstępna była wystarczającą by spowodować eksplozję stopionego azotanu amonu i prawdopodobnie części soli gorącej pozostającej w stanie stałym.

Ta analiza mechanizmu eksplozji oparta została na doświadczeniach wykonanych w Picatinny Arsenal, które wykazały, że produktem spalenia azotanu z papierem lub drzewem są gazy wybuchowe. Próby spowodowania wybuchu azotanu amonu zmieszanego z papierem w odpowiedniej bombie wypadały zupełnie dodatnio, gdy powietrze zastępowano mieszaniną tlenku węgla i tlenku azotu.

Autorzy komunikatu uważają spontaniczny wybuch azotanu, za wprost nieprawdopodobny, a to z uwagi na wysoką temperaturę 150° C niezbędną do spowodowania zapłonu. Nie zostało również stwierdzone, aby znajdujące się zazwyczaj na spodzie statku zanieczyszczenia takie jak żelazo, drzewo, trociny itp mogły być przyczyną ognia, chociaż ta możliwość nie została wykluczona. Autorzy komunikatu jeśli chodzi o konkluzję dotyczącą źródła ognia sformułowali ją tylko tak: „W jakiś przypadkowy sposób papierowe opakowanie lub drewniane deski czy dźwigary zostały zapruszone ogniem".

* * *

Rocznik U. S. Bureau of Explosives (1947) podaje opinię uspakajającą, jeśli chodzi o niebezpieczeństwo wybuchu azotanu amonu w czasie przewozu. Wskazuje ona, że rok ów jest już 26 z rzędu, w czasie którego nie notowano wypadków ani zabitych ani rannych podczas transportu handlowych materiałów wybuchowych. Owe biuro było powołane do prowadzenia doświadczeń nad azotanem amonowym, jako produktem nawozowym. Zajęto się mianowicie zbadaniem, czy artykuł ten może eksplodować w warunkach transportu kolejowego. We wszystkich wypadkach pożaru podczas transportu stwierdzono, że ogień powstawał zawsze na skutek iskier lub płomienia ze źródeł zewnętrznych. W żadnym wypadku tego rodzaju pożary nie spowodowały eksplozji. Brak jest doświadczeń dla potwierdzenia tego przypuszczenia. Klasyfikowanie azotanu amonowego jako środka utleniającego jest słuszne i usprawiedliwia mimo wszystko racjonalne środki ostrożności przestrzegane w czasie transportu.

* * *

Z drugiej jednak strony dowiadujemy się, że parowiec amerykański Richard Upyohn (7198 t) płynął z Boulogne do Anvers z ładunkiem azotanu amonu, gdzie miał być wyładowany. Odmówiono mu prawa wjazdu do portu. Statek zakotwiczono w ujściu Skaldy i wyładowano przy pomocy szalup. Rząd francuski zakazał przyjmowania statków z azotanem po ostatniej eksplozji azotanu na statku norweskim Ocean Liberty w Breście. *(A. J.)*

Katastrofa w Ludwigshafen. L'Ind. Chim. 35, 163 (1948).

Dnia 28 lipca 1948 r. o godz. 15 min. 44 (czas dokładny podały zatrzymane zegary) w zakładach I. G. Farbenindustrie w Ludwigshafen wydarzyła się poważna

katastrofa, która spowodowała liczne ofiary w ludziach: 150 osób zabitych i 2000 osób rannych, z których część w następstwie zmarła. O okolicznościach i przyczynach katastrofy krążyły w następstwie sprzeczne i pomieszane wiadomości.

W objektywnym ujęciu okoliczności i przebieg były następujące: Wagon-cysterna pojemności 45 m³ była napełniona dwumetyloeterem. Służyła ona na terenie zakładów od szeregu lat do transportu dwumetyloeteru z oddziału metanolu, gdzie był ubocznym produktem, do oddziału dwumetyloaniliny.

Nocą z 27 na 28 lipca napełniona jak zwykle dwumetyloeterem, została podstawiona przed budynek oddziału dwumetyloaniliny. W dniu 28 lipca uległa awarii. Cysterna została rozerwana. Cylinder znaleziono zupełnie rozpłaszczony. Dwumetyloeter wyparował. Było wówczas b. gorąco. Wybuch nastąpił na wysokości około 100 m ponad miejscem, gdzie znajdowała się cysterna. Tam utworzyła się mieszanina wybuchowa, a spowodowały wybuch czynniki takie jak działanie słońca. Świadkowie zapewniają, że słyszeli początkowo pierwszy wybuch (być może rozerwanie się cysterny), następnie, tuż po tym widzieli biały obłok wznoszący się do góry co poprzedziło eksplozję główną. Na podstawie powstałych skutków siłę eksplozji przyrównują do siły wybuchu 50 t trójnitrotoluenu lub do 1/10 bomby atomowej użytej w Japonii w 1945 r.

Wybuch więc nastąpił w powietrzu nad sektorem barwników i produktów pośrednich do ich fabrykacji. Wszystko co znajdowało się poniżej zostało kompletnie spłaszczone. Podają, że w jednym z budynków było zatrudnionych około 100 robotników. Niemal wszyscy zginęli. Byli wprost zmiażdżeni. Zwykle w fabrykach chemicznych eksplozjom takim towarzyszą pożary powiększając liczbę ofiar. Największe zniszczenia zanotowano w promieniu 250 m. Strefa zniszczeń średnich objęła obszar w promieniu 500—600 m. Zniszczenia lżejsze (wybite szyby) miały zasięg wielu kilometrów. Kierownictwo fabryki ocenia straty w budowlach na 20%. Wielkość strat całkowitych trudna jest w tej chwili do dokładnego ujęcia. Szacunkowo wyraża się cyfrą 3,750.000 Ł.

Tak przedstawia się katastrofa w Ludwigshafen w świetle danych z najbliższych źródeł.

Wyjaśnienia wymagałoby rozerwanie się cysterny z dwumetyloeterem. Powołano komisję międzynarodową do wyjaśnienia tego zagadnienia. Nie ma dotychczas jeszcze oficjalnego raportu tej Komisji. Sformułowano różne hypotezy. Odosobniony wybuch spowodował rozerwanie cysterny bez zapłonienia jej zawartości, która wyparowała i utworzyła na wyżej podanej wysokości mieszaninę wybuchową; nadmierne wypełnienie cysterny ponad 30 ton podczas gdy granica wyznaczona przepisami wynosiła 26,8 ton. Ponieważ temperatura otoczenia była wówczas b. wysoka (dzień upalny), ta okoliczność tłumaczyła by zupełnie prosto zaistniały wypadek. W Stuttgarcie poddano metal cysterny metalograficznym studiom. W żadnym przypadku nie stwierdzono, by rozerwanie cysterny nastąpiło na szwach spawania. Próbką kontrolna dwumetyloeteru poddana analizie okazała się normalną.

Jak by jednak nie było wypadek ten zwraca ponownie uwagę na wielkie niebezpieczeństwo jakie stanowi napełnianie zbiorników produktami będącymi cieczami tylko pod ciśnieniem ponad ustaloną przepisami normę. Chociaż normy te uwzględniają i możliwe ogrzanie działaniem promieni słonecznych to oczywiście wskazanym jest izolowanie takich zbiorników.

Zakłady w Ludwigshafen należące obecnie do koncernu I. G. Farbenindustrie stanowiły w swoim czasie przed fuzją jedną z największych fabryk B. A. S. F. Po fuzji w jej sąsiedztwie powstała grupa produkcyjna w Oppau specjalizująca się w produkcji nawozów sztucznych w oparciu o syntezę amoniaku oraz w innych produktach opartych o syntezę ciśnieniową jak metanol, syntetyczne materiały pędne itp. Tam właśnie w Oppau wydarzyła się w 1921 r. ogromna katastrofa spowodowana eksplozją dużego składu saletry amonowej, katastrofa która pociągnęła za sobą śmierć 800 osób. Tamże w 1943 r. zdarzył się wybuch dwumetyloeteru w warunkach jak opisana katastrofa z 28 lipca 1948 r. Stan wojny sprawił, że wypadek ów pozostał niedoceniony i przeszedł niejako w zapomnienie. **(A. J.)**

K O M U N I K A T Y

CHEMIA WSPÓŁCZESNA.

Taki jest tytuł wydawnictwa książek o charakterze podręczników akademickich, zaprojektowanego i częściowo zorganizowanego jeszcze podczas okupacji (1941) przez profesorów i docentów chemii szkół akademickich warszawskich, poznańskich i częściowo lwowskich. Obecnie wydawnictwo to pozostaje pod patronatem i zarządem Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

„Chemia Współczesna" zgodnie z pragnieniem organizatorów a potrzebą ogółu chemików polskich ma utrzymywać ten ogół teraz i stale w przyszłości na wysokim światowym poziomie naukowym. Wydawnictwo będzie tedy zbiorem opracowań takich wykładów, jakie się miewa z chemii czystej dla kończących studia, dla dyplomantów i osób już pracujących zawodowo, ale przecież pragnących dokształcać się przez uprawianie samouctwa w najszlachetniejszym znaczeniu tego słowa. Rozmiar każdego opracowania (oddzielnego tomu) ma odpowiadać 7—15 arkuszom druku. To ograniczenie rozmiaru książek pociągnie za sobą ich taniość; również i nakład będzie musiał być ograniczony, aby wydane książki znalazły pokup, prędko się rozchodziły, a więc, aby mogły być często na nowo wydawane. „Chemia Współczesna" będzie tym sposobem podążała za postępem wiedzy i nauki, o co przecież głównie chodzi.

W roku przeszłym Zarząd P. T. Ch. zaprosił do Łodzi na konferencję tyczącą się „Chemii Współczesnej" głównie tych chemików, którzy już uprzednio podczas okupacji zostali dla tego wydawnictwa pozyskani. Ograniczenie liczby osób zaproszonych zostało wywołane trudnościami natury finansowej i lokalowej. Rzecz pewna, że krąg autorów będzie się rozszerzał w miarę jak wydawnictwo zacznie działać, zdobywszy przed tym na to odpowiednie środki.

Te środki udało się właśnie uzyskać dopiero w tym roku dzięki łaskawemu poparciu Wydziału Nauki Ministerstwa Oświaty. Na razie będą mogły być wydane już gotowe do druku dwa opracowania: prof. W. Trzebiatowskiego: **Struktura i konstytucja metali i ich związków** i prof. A. Dorabialskiej: **Promieniotwórczość i izotopia.**

Z kolei ukażą się: prof. W. Tomassiego i prof. T. Miłobędzkiego: ***Powstawanie cząsteczek w świetle ich struktury i konstytucji*** i prof. W. Świętosław-

skiego: **Oczyszczanie substancyj chemicznych** i inne, już obiecane, lub przecież mogące być jeszcze obiecane przez Kolegów, choćby nawet dotąd nie należących do grona współautorów wydawnictwa. — Nie można jednak spodziewać się w obecnych warunkach wydawniczych, aby w pierwszym roku udało się wypuszczać w świat więcej niż po jednej książce na kwartał. Zapoznanie się Kolegów z tymi pierwszymi książkami niewątpliwie pociągnie za sobą zainteresowanie się następnymi, a więc — rozwój tego naukowego poczynania, a wskutek tego, być może, większą nań subwencję.

Na konferencji łódzkiej ustalone zostało właściwe przeznaczenie „Chemii Współczesnej": mają to być utrzymane na wysokim poziomie opracowania wykładów akademickich, ale bynajmniej nie naukowe monografie. O tym niech świadczą omawiane na konferencji tytuły opracowań treści tak ogólnej, jak: termodynamika chemiczna, statyka i kinetyka, stany skupienia materii, struktura ciał, koloidowość, termochemia, fotochemia, elektrochemia, magnetochemia, polarografia i polarometria; związki kompleksowe, barwniki naturalne, substancje organiczne wielocząsteczkowe, wolne rodniki organiczne; architektura i dynamika cząsteczek substancyj organicznych, witaminy, hormony...

Została na tejże konferencji ustalona teza, że całe grono autorów powinno ręczyć za dobór, wartość treści i formy wydawanych książek w ten sposób, że każde opracowanie będzie przeglądane przez najlepiej znających się na temacie kolegów i w zgodnym porozumieniu z autorem, w razie gdyby zaszła tego potrzeba, korygowane — nie tylko co do treści, ale również co do sposobu ekspozycji i języka.

„Chemia Współczesna" stanowi obecnie przy Zarządzie P. T. Ch. sekcję, posiadającą swój odrębny budżet i swego w jednej osobie głównego redaktora i administratora. Mianowicie, konferencja łódzka w tajnym głosowaniu kartkami zaproponowała na głównego redaktora - administratora prof. Tadeusza Miłobędzkiego, a do komitetu redakcyjnego prof. prof.: Osmana Achmatowicza, Alicję Dorabialską, Wiktora Kemulę i Tadeusza Urbańskiego. Wybór tych osób do kierownictwa „Chemią Współczesną" i plan działania tego wydawnictwa zostały przez Zarząd Główny P. T. Ch. zaakceptowane.

Przystępując do pracy, kierownicy „Chemii Współczesnej" zwracają się do ogółu Kolegów-Chemików z gorącą prośbą o życzliwe poparcie ich usiłowań; ale również z prośbą o łaskawe uwagi co do organizacji i działania tej nowej placówki.

Adres wydawnictwa: Warszawa, Koszykowa 75 (Gmach Technologii Chemicznej), Sekretariat Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Warszawa w grudniu 1948 r.

W imieniu Komitetu Redakcyjnego
Tadeusz Miłobędzki

I. Międzynarodowy Kongres Biochemiczny odbędzie się 19—25 VIII. 1949 r. w Cambridge. Projektowane jest utworzenie sekcji:

1) Odżywiania ustrojów zwierzęcych i metabolizmu ogólnego.
2) Chemii mikrobiologicznej.
3) Enzymów i metabolizmu tkanek.
4) Protein.
5) Biochemii lekarskiej.
6) Budowy i syntez ciał posiadających znaczenie dla biologii.
7) Cytochemii.
8) Pigmentów biologicznych; nośników tlenu i katalizatorów utleniających.
9) Hormonów i steroidów.
10) Chemoterapii i imunochemii.
11) Biochemii roślinnej.

Referaty na posiedzeniach plenarnych i zwiedzanie stacji badawczych oraz laboratoriów uzupełniają ten program. Opłata za uczestnictwo wynosi Ł 2. Zakwaterowanie się członków w gmachach Kolegiów Uniwersytetu w Cambridge jest uzależnione, wobec ograniczonej ilości miejsc, od dostatecznie wczesnego porozumienia się z Komitetem organizacyjnym.

Karty zgłoszenia można otrzymać we wszystkich Oddziałach Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

* * *

Podajemy do wiadomości, że Zarząd Główny Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce oraz Redakcja i Administracja „Przeglądu Chemicznego" przeniosły się z lokalu przy ul. M. Strzody Nr 23 w Gliwicach do lokalu przy ul. Łabędzkiej 11 a, również w Gliwicach.

Telefon bez zmian 39-09.

* * *

Zarząd Główny Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego komunikuje, że w dniu 3 marca b. r. o godz. 17-tej w sali Centrali Handlowej Przemysłu Chemicznego w Gliwicach przy ul. Kozielskiej 10., odbędzie się:

ZEBRANIE DYSKUSYJNE

z odczytem
dr inż. J. Hawliczka
na temat

CZEGO SPODZIEWAJĄ SIĘ CHEMICY PO INSTYTUTACH BADAWCZYCH

Apelujemy o liczny udział.

WALNY ZJAZD DELEGATÓW STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW i TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE.

W dniu 5 kwietnia 1949 r. odbędzie się w Gliwicach w sali Klubu Pracowników Przemysłu Chemicznego przy ul. Łabędzkiej 10 a Zwyczajny Walny Zjazd Delegatów Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce, z następującym porządkiem dziennym:

1. Zagajenie.
2. Wybór Prezydium Zjazdu.
3. Sprawozdanie z działalności Zarządu Głównego za rok 1948/49.
4. Sprawozdanie Głównej Komisji Rewizyjnej i Głównego Sądu Koleżeńskiego za rok 1948/49.
5. Sprawozdanie Oddziałów.
6. Dyskusja nad sprawozdaniami z działalności Zarządu Głównego i Oddziałów oraz sprawa udzielenia absolutorium.
7. Program działalności Stowarzyszenia na rok 1949/50
8. Preliminarz budżetowy na rok 1949/50.
9. Sprawa składek oraz podziału wpływów między NOT, Zarząd Główny i Oddziały.
10. Wybór Władz:
    a) Prezesa
    b) Członków Zarządu Głównego
    c) Członków Głównej Komisji Rewizyjnej
    d) Głównego Sądu Koleżeńskiego
11. Wnioski Zarządu Głównego i Oddziałów Stowarzyszenia.
12. Wolne wnioski.

Początek Zjazdu Delegatów w pierwszym terminie o godz. 10, w drugim terminie o godz. 10·30.

BIULETYN BIBLIOGRAFICZNY
Biblioteki Instytutu Chemicznego.

Czytelnia i biblioteka Instytutu Chemicznego w Warszawie (ul. Łączności 8) są czynne od 9. do 15, w soboty od 9. do 13.

Czytelnia i biblioteka oddziału Instytutu Chemicznego w Gliwicach (ul. Sowińskiego 11) są czynne od 8,30 do 15,30, w soboty od 8,30 do 13,30.

Raporty Komisji Alianckich znajdują się w bibliotece Instytutu w Warszawie, do której należy się zwracać w sprawie ich przejrzenia, uzyskania odbitek itp. Zamówienia odbitek prac referowanych w wykazach literatury przyjmuje również biblioteka oddziału w Gliwicach.

Fotokopie są wykonywane w formatach:

a) z druków i materiałów formatów A 3 i większych — w formacie A 4;
cena odbitki jednej strony tekstu . . . . zł. 180.—

b) z druków i materiałów formatów A 4 i mniejszych — w formacie A 5;
cena odbitki jednej strony tekstu . . . . zł. 100.—

Na życzenie dostarczane są odbitki formatu A 6 (10 × 14 cm) w cenie zł. 50.— za jedną stronę tekstu.

WYKAZ LITERATURY Nr 8.

Czasopisma otrzymane do dnia 1. XII. 1948 r.

Skróty oznaczają: s — strony, r — rysunki, t— tablice, w — wykresy. Tytuły czasopism podano w ogólnie przyjętych skrótach.

I. Aparatura. Inżynieria Chemiczna.

Zastosowanie tantalu w przemyśle chemicznym. Korecký J. Chem. Obzor. 23, 124 (1948). S. 2, r. 1, t. 1. Nowoczesna technologia tantalu umożliwia użycie tego metalu nawet w dużych konstrukcjach aparatur przemysłu chemicznego. Autor podaje własności chemiczne i fizyczne tantalu oraz sposób produkcji i obróbki. *Z. B.*

Wystawa urządzeń mechanicznych. A. E. Hammond. Ind. Chem. 24, 521 (1948). S. 5, r. 5. Przegląd transportowych urządzeń pomocniczych dla przem. chemicznego (eksponaty wystawowe). Przenośniki, podnośniki, windy, spec. wózki transportowe. Fot. *L. L.*

Płyn grzejny. C. Shaw, Ind. Chem. 24, 550 (1948). S. 3, r. 1. Zastosowanie silikonów w aparatach ogrzewniczych. A. proponuje zastosowanie krzemianu krezylowego (t. w. 435° C.) oraz wyżej wrzących krzemianów arylowych, do ogrzewania reaktorów, kolumn, suszarń. Obecnie dostępne są mieszanki silikonów, umożliwiające ciągłą pracę w temp. ok. 380° C. Wytrzymują one chwilowe przegrzanie do 430° C. *L. L.*

II. Chemia fizyczna i nieorganiczna.

Studia fizyczne i chemiczne nad działaniem kwasu azotowego na fosforyty. L'Ind. Chim. 35, 165 (1948). S. 4. r. 9, i 35, 187 (1948). S. 5. r. 17. Obszerne i wyczerpujące studium tego procesu. Stanowi ono temat pracy doktorskiej Dra M. H. R. J. Plusje przedstawionej w maju 1946 roku w Wyższej Szkole Technicznej w Delft. Praca obejmuje rozważania teoretyczne i praktyczne, część doświadczalną z podaniem stanu układów wieloskładnikowych w różnych temperaturach. Omawia otrzymywanie fosforanu jednowapniowego i saletry wapniowej oraz fosforanu dwuwapniowego i saletry wapniowej. *A. J.*

Własności i zastosowanie środowisk porowatych. H. Braidy. L'ind. Chim. 35, 168 (1948). S. 6, r. 1. Artykuł będący drugim z serii na ten temat omawia dyfuzję gazów, teoretyczne studium dyfuzji gazów przez ściankę porowatą, dyfuzję w fazie ciekłej poprzez ścianki przepuszczalne i półprzepuszczalne, oraz porównanie ruchu cieczy przez dyfuzję lub wypływ z przewodnictwem termicznym. *A. J.*

Przestrzenna budowa dwuboranu. B. W. Nekrasow i W. W. Sztucer. Ż. Obszcz. Chim. 18, 832 (1948). S. 3. r. 1. Wykazano, że elektronograficznym danym Bauera najlepiej odpowiada budowa dwuboranu (B_2H_6) wg. typu dwóch tetraedrów ze wspólną krawędzią i parametrami: B—B = 1,79 angstr., $B—H_{zewn.}$ = 1,18 angstr., $B—H_{wewn.}$ = 1,37 angstr., $\angle HBH_{zewn.} = 122.5^0$ i $\angle HBH_{wewn.} = 98^0$. Przedstawiono pewne p. widzenia na zagadnienie natury wiązań typu „mostka" w borowodorach. *E. T.*

Maksymum na volt-amperowych krzywych dla arszeniku. II. Przykatodowe ruchy przy powstawaniu maksymum na krzywych polarograficznych. N. Ju. Chłopin, N. A. Rafałowicz, i A. P. Aksenowa. Ż. Obszcz. Chim. 18, 1009, (1948). S. 10, r. 5. *E. T.*

Zagadnienie mechanizmu redukcji jonów kompleksowych. Ja. D. Fridman. Ż. Obszcz. Chim. 18, 1027 (1948). S. 6, t. 6. Przedstawiono teoretyczne rozważania, zgodnie z którymi łatwość redukcji przejściowych pierwiastków, w szczególności jonów wolframu, wchodzących w skład związku kompleksowego, zależy od spełnianych przez niego funkcyj w procesie tworzenia kompleksu, a mianowicie w zależności od tego, czy jony te są akceptorami, czy też donatorami elektronów. Rozważania przedstawione potwierdzono rezultatami badania wpływu kwasu szczawiowego, winowego, borowego, glicerynoborowego i fosforowego, jak też związków manganu i niklu na wydajność granatowych tlenków wolframu przy redukcji wolframianu sodu z pomocą cynku metal. w roztworze kw. siarkowego. Wszystkie wymienione substancje reagują z wolframianem sodu, dając różne związki kompleksowe, przy powstawaniu których jony wolframu spełniają te lub inne funkcje akceptora-donatora i odpowiednio do tego ulegają redukcji w różnym stopniu. *E. T.*

O stałej dysocjacji kwasu metawanadowego. W. L. Zołotawin. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 813 (1948). S. 3, t. 2. Obserwowano wzrost stałej w miarę zwiększania stężenia. Objaśnienia tego zjawiska nie można było obecnie podać. Nie patrząc na to, orientacyjnie podano rząd wielkości K, a mianowicie 10^{-4}. Wynika więc z tego, że kwas metawanadowy jest silniejszy od octowego i węglowego i zbliżony pod względem stopnia dysocjacji do kwasu mrówkowego. *E. T.*

Układ podwójny Na_2CrO_4—$CaCrO_4$. Ja. E. Wilmańskij i O. I. Pudowkina. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1033 (1948). S. 4, r. 3. Zbadano układ Na_2CrO_4—$CaCrO_4$ metodami analizy termicznej i mikroskopowej. *E. T.*

Nowe dane o budowie pochodnych molibdenowego i wolframowego granatu. Z. M. Wajsberg i B. Ja. Dain. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1037 (1948). S. 6. r. 6. t. 1. W pracy badano widma pochłaniania produktów redukcji molibdenianów i wolframianów w obecności soli fosforu, krzemu, boru i arsenu. Stwierdzono, że wszystkie te produkty redukcji posiadają różne widma i mogą być rozpatrywane, jako różne pochodne granatu molibdenowego i wolframowego. Występujące ogólne prawidłowości w widmach wym. pochodnych granatu molibdenowego i wolframowego wskazują na podobieństwo ich struktury ze strukturą odpowiednich heteropolizwiązków. *E. T.*

Zależność składu grup kompleksowych w roztworze od warunków stężeniowych. A. K. Babko. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 816 (1948). S. 7, r. 1 *E. T.*

Maksymum na Volt-amperowych krzywych dla arszeniku. III. Reakcje przy elektrolizie arszeniku na katodzie kroplowej, rtęciowej. N. Ja. Chłopin. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1019 (1948). S. 8, t. 3, r. 1. Natura maksymum na krzywej Volt-amperowej dla arszeniku określa się powstawaniem kompleksu arszenik — kwas słaby, jego redukcją na rtęciowo-kroplowej katodzie i związanym z tym procesem katalitycznego wydzielenia wodoru. *E. T.*

O prawidłowościach zmiany rozpuszczalności. I. Eutoniczne punkty politerm w systemach wieloskładnikowych. E. J. Achumow i N. S. Spiro. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 793, (1948). S. 9, t. 5. W pracy tej podjęto próby rozszerzenia granic zastosowania znanych termodynamicznych praw dla systemów dwuskładnikowych na dziedzinę systemów wieloskładnikowych. Jako przykład podano niektóre wyliczenia dla systemu potrójnego NaCl—KCl—H_2O. *E. T.*

III. Chemia organiczna. Biochemia.

Antybiotyki koloidowe i próby wyjaśnienia ich działania. Vavruch I. i Phillips J. W. Chem. Obzor. **23**, 137 (1948). S. 3, t. 1, w. 2. Opisano dotychczasowe wyniki doświadczeń, prowadzących do określenia fizycznych oraz specjalnie koloidowych własności antybiotyków. Podano najnowsze dane dla różnych typów penicyliny. Opisano własności streptomycyny i tyrotrycyny, podobne do własności peniciliny. Na podstawie doświadczeń podano zarys wyjaśnienia działania antybiotyków, wykazując, że adsorpcja i własności elektrokinetyczne odgrywają tu prawdopodobnie rolę zasadniczą. Przedyskutowano na koniec okoliczności o znaczeniu zasadniczym, dotychczas nieopublikowane, mogące wskazać drogę do odpowiedniej zmiany własności antybiotyków w celu zwiększenia skuteczności ich działania. *Z. B.*

Ketony. R. W. Moncrieff. S. P. C. **21**, 914 (1948). S. 3. Budowa ironu, inne pochodne cykloheksanonu, ketony makrocykliczne, budowa muskonu. Wpływ wieloczłonowego pierścienia ketonowego na zapach piżma. *M. J.*

Alkohol poliwinylowy. S. L. Collier. S. P. C. 21, 690 (1948). S. 2, t. 1. Omówienie składu, własności chemicznych i fizycznych, a zwłaszcza rozpuszczalności w wodzie i tworzenia błon. Własności fizjologiczne alkoholu polywinylowego. Zastosowanie go do stabilizacji piany, do lotion do włosów, jako emulgatora, jako lepiszcza do tabletek leczniczych itp. *M. J.*

Ketony. Ich struktura, własności, przygotowanie i ogólne zastosowanie w perfumerii, cz. II. R. W. Moncrieff. S. P. C. **21**, 697 (1948). S. 3. Ketony dwupierścieniowe: synteza kamfory. Wpływ 2 atomów trzeciorzędnego węgla na charakt. zapach. Jonony: wpływ budowy na zapach α-, β- i pseudo-jononów. Nowe związki, o budowie analogicznej do jononów, o łańcuchu z siedmiu atomów węgla, odznaczają się znacznie silniejszym zapachem fiołków, niż α- i β- jonony. Omówienie ketonów z grupy jononów produkowanych przez I. G. Farbenindustrie. Własności „citralonu" i „cyclocitralonu" (wyrób Givaudon et Cie). *M. J.*

Hormony roślinne. R. Guy. Chimie et Industrie. **60**, 225 (1948). S. 8, r. 5. Hormony roślinne, auksyny, działają w minimalnych dozach, podobnie jak pierwiastki oligodynamiczne. Autor przeprowadził doświadczenia z kw. naftylooctowym, kw. 2-4-duchlorofenoksyoctowym, kw. indoloctowym. Badał wpływ tych związków na rozwój korzeni i liści u roślin i drzew, na wielkość i szybkość dojrzewania owoców, na przechowywanie ziemniaków. W pewnych przypadkach fylohormony działają niszcząco, co usiłowano wykorzystać do selektywnego niszczenia chwastów. *M. J.*

Zagadnienie budowy i przemian dwuazozwiązków. VI. O mechanizmie dwuazowania. J. W. Graczew. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 848 (1948). S. 7. Podjęto próbę przedstawienia możliwego mechanizmu reakcji dwuazowania, korzystając ze zdobytych danych przy potencjometrycznym badaniu z pomocą elektrody szklanej różnych przemian dwuazozwiązków. *E. T.*

O alkaloidach roślin rodziny Papaveraceae. IX. O budowie Oripawiny. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 855 (1948). S. 4, t. 1. Przy metylowaniu oripawiny dwuazometanem otrzymuje się tebainę. Przy ogrzewaniu oripawiny z rośc. kw. solnym otrzymano nową zasadę podobną własnościami do tebeniny, lecz nie identyczną z tą ostatnią. Oripawina jest tebainą demetylowaną przy tlenie, znajdującym się w położeniu 3, jest więc nowym alkaloidem typu morfiny. *E. T.*

Zagadnienie budowy i przemian dwuazozwiązków. V. Zdolność różnych form p-nitrodwuazobenzenu do rozkładu i wydzielania azotu. I. W. Graczew. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 838 (1948). S. 10, t. 5, r. 4. Badano wydzielanie azotu w reakcji p-nitrodwuazobenzenu z sulfofenylometylopirazolonem, β-naftolem i 2, 6, 8-naftolodwusulfokwasem przy różnych wielkościach pH środowiska. Wyprowadzono wniosek, że w reakcję wydzielania azotu wstępuje nie dwuazohydrat, ale kation dwuazozwiązku. *E. T.*

Wolne rodniki z heteroatomami. M. Diatkina. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 823 (1948). S. 9, t. 3. *E. T.*

Badania reakcji sulfonowania. X. O polisulfonowaniu naftalenu. A. A. Spryskow. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 941 (1948). S. 7, t. 7. Zbadano stopień sulfonowania naftalenu przy różnych temp., różnym czasie reakcji i różnych sto-

sunkach substratów. Wykazano, że przy temp. 100^0 dwusulfunowanie przebiega nieodwracalnie. Przy 163^0 dwusulfonowanie naftalenu jest reakcją odwracalną. Polisulfonowanie może zachodzić wobec kw. siarkowego o tak niskim stężeniu, które dotąd uważano, że jest niezdolne dla utworzenia dwu- lub trójsulfokwasów naftalenu przy określonej temp. Np. przy dwusulfonowaniu w temp. 100^0 stężenie kwasu zużytego w mieszaninie wynosiło 59%. *E. T.*

O barwnikach azowych z 1,5 aminonaftolu i niektórych jego pochodnych. VI. Potencjometryczne miareczkowanie barwników azowych. B. A. Poraj-Koszyc i L. S. Efros. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 929 (1948). S. 7, r. 7. Barwniki oksyazowe są układami rezonansowymi, w których w przypadku orto położenia grup azowych w stosunku do grupy hydroksylowej zjawia się rezonansowy zamknięty wodorem sześcioczłonowy pierścień (wiązanie wodorowe). *E. T.*

Badania fizyko-chemiczne systemu acetamid-chlorek jodu. Ja. A. Fiaikow i I. D. Muzyka. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 802 (1948). S. 11, t. 7, r. 5. Pomiary przewodnictwa elektr., krioskopia, wyniki elektrolizy, badania przenoszenia jonów i niektóre inne dane, otrzymane przy badaniu układu JCl - CH_3CONH_2 i JCl - CH_3CONH_2 - $C_6H_5NO_2$, wykazały, że chlorek jodu tworzy związek kompleksowy z acetamidem o nast. składzie: CH_3CONH_2JCl. *E. T.*

O przyłączaniu wodoru do pochodnych acetylenowych. 38. Erytryt szeregu dwuacetylenowego i katalityczne jego uwodornianie. Ju. Zalkind i L. Żurawlewa. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 484 (1948). S. 6. Opisano syntezę i własności erytrytu szeregu dwuacetylenowego (2,9-dwumetylo-5,6-dwufenylo-3,7-dekadiin-2, 5, 6, 9-tetraolu), jego tetraetylenowych i dwuacetylenowych pochodnych. Wykazano, że erytryt przy uwodornianiu katalitycznym wykazuje te same własności co glikole: w obecności Pd reakcja zatrzymuje się po przejściu wiązań potrójnych w podwójne, a w obecności Pt reakcja idzie dalej, aż do przejścia wiązań potrójnych w pojedyncze. *E. T.*

Ar-3-nitro- i ar-3-amino-tetrahydronaftaleno-1-karbonowe kwasy, ich prostsze pochodne i alkaminoestry. S. I. Sergiewskaja i S. M. Mamiofe. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 877 (1948). S. 10, t. 1. Ar-3-nitro-1-tetrahydronaftoesowy kwas powstaje przy nitrowaniu ar-α-tetrahydronaftoesowego kwasu z pomocą kwasu azotowego o c. wł. 1,5. Przy tym w nieznacznych ilościach otrzymuje się również i ar-4-nitro-1-tetrahydronaftoesowy kwas. Przy redukcji katalitycznej ar-3-nitro-1-tetrahydronaftoesowego kwasu i jego alkylowych i dialkylo-aminoalkylowych estrów otrzymano ar-3-amino-1-tetrahydronaftoesowy kwas i jego odpowiednie estry. Otrzymane alkaminoestry ar-3-amino-1-tetrahydronaftoesowego kwasu posiadają słabe własności anestetyczne i wywołują uboczne zjawiska (hypermia, podrażnienie). *E. T.*

O niektórych próbach syntezy akrydyny. A. J. Jakubowicz i M Niewiadomskij. Ż. Obszcz. Chim.**18**, 887 (1948). S. 4, t. 1. Przy utlenianiu fenylotolyloaminy tlenkiem ołowiu (PbO), lub też lepiej mieszaniną tlenku ołowiu z tlenkiem miedzi, otrzymano akrydynę z 20—25% wyd. teor. Działając wodorem na ms-chloroakrydynę w obecności Pd-$BaSO_4$ — otrzymano diakrydyl. Działaniem wodorem aktywnym na ms-chloroakrydynę, w zależności od warunków reakcji, powstaje diakrydyl lub akrydan. *E. T.*

Pochodne acetylenu. 69. Przemiany metylo-fenylo-winyloetinylo-karbinolu. J. N. Nazarow i J. L. Kotlarewskij. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 903, (1948). S. 8. Metylo-fenylo-winyloetinylo-karbinol pod wpływem kwaśnych odczynników łatwo ulega odwodnieniu, przechodząc w 5-fenylo-1,5-heksadien-3-in, lecz ostatni z kolei łatwo utlenia się i polimeryzuje, na skutek czego wydzielenie go w czystej postaci jest trudne. Pod wpływem ogrzewania w roztw. metanolu, w obecności niedużych ilości kw. siarkowego wyżej wym. karbinol przechodzi w eter z wyd. ok. 60%. W obecności siarczanu rtęci, w roztw. metanolu, przy ogrzewaniu metylo-fenylo-winyloetinylokarbinol ulega izomeryzacji w odpowiedni diwinyloketon (5-fenylo-1,4-heksadien-3-on), który przyłącza do niepodstawionego rodnika winylowego cząsteczkę metanolu i przechodzi w 1-metoksy-5-fenylo-4-heksen-3-on. Opisano uwodornianie, ozonizowanie i szereg innych przemian otrzymanych związków. *E. T.*

O strukturze mikro-cząsteczki białka. 4. Fermentacja amidynowego wiązania za pomocą pepsyny i soku żołądkowego. N. D. Zelinskij, N. J. Gawriłow i L. N. Akimowa. Ż. Obszcz. **18**, 960 (1948). S. 12, t. 14. Pepsyna w 1% kw. solnym powoduje fermentację dwu synt. amidyn, utworzonych z piperazyny i estrów kwasu glikolowego i asparaginowego, jako bocznych aminokwasów. Przy fermentolizie nie zachodzi rozerwanie rdzenia piperazynowego, lecz rozerwaniu ulega wiązanie amidynowe z odszczepieniem grupy aminokwasowej. Mieszaniny „bezwodników" fibroiny jedwabiu ulegają fermentacji pepsyną w 1% kwasie solnym tak, jak synt. amidyny. Pod wpływem soku żołądkowego l-asparaginowa synt. amidyna ulega fermentacji z rozerwaniem pierścienia piperazynowego. Wyniki badań pozwalają sądzić, że w systemie pepsyny zawarty jest ferment — amidynaza, działający specyficznie na wiązanie amidynowe. *E. T.*

O budowie mikro-cząsteczki białka. 3. Synteza i własności niektórych aminokwasowych pochodnych piperazyny i dihydropiperazyny. L. N. Akimowa, N. J. Gawriłowa i N. D. Zelenskij. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 948 (1948). S. 12, r. 10. Opracowano metodę syntezy 2,5-dichloro-dihydropiperazyny i zbadano jej własności. Przeprowadzono kondensację 2,5-dichloro-dihydropiperazyny z estrami glikolu, alaniny, kwasu asparaginowego i diglicylo-glicyną. Zbadano ich własności. *E. T.*

Badania polarograficzne nitrobenzenu. I. A. Korszunow i A. S. Kiriłłowa. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 785 (1948). S. 8, r. 5. Zbadano redukcję nitrobenzenu na katodzie kroplowej rtęciowej w szerokim zakresie stężeń i wartości pH. Podano schemat przejściowych redukcji nitrobenzenu do aniliny w środowiskach kwaśnym i alkalicznym. *E. T.*

Badanie szybkości odwodorniania etylobenzenu w jego podwójnych mieszaninach ze styrenem, toluenem i benzenem. A. A. Bałandin i A. A. Tołstopiatowa. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 865 (1948). S. 9, t. 3, r. 5. Zastosowano metodę badania adsorpcji na powierzchni aktywnej katalizatora na podstawie pomiarów szybkości reakcji. Metodą tą stwierdzono, że przy odwodornianiu etylobenzenu nad badanym katalizatorem etylobenzen jest adsorbowany silniej, niż toluen i benzen, lecz słabiej, niż produkt odwodornienia — styren. Zbudowano i przeanalizowano modele reakcyjnych (multypletowych) kompleksów, nadających orientację wskazanych wyżej węglowodorów adsorbowanych w stosunku do powierzchni krystalicznego katalizatora. *E. T.*

Aminopochodne 2-metylo-1,4-naftochinonu (Witamin K_3). M. Ja. Gołowanowa. Ż. Obszcz. Chim. 18, 835 (1948). S. 3, t. 1. Wydzielono w postaci krystalicznej szereg pochodnych 2-metylo-1,4-naftochinonu z aniliną, toluidyną, benzydyną i naftylaminą oraz podano ich charakterystyki. Podano schemat reakcji wzajemnego działania pomiędzy 2-metylo-1,4-naftochinonem i odpowiednią aminą. *E. T.*

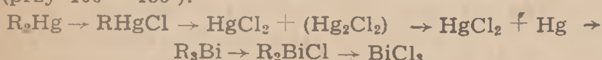
Synteza własności wyższych węglowodorów izoparafinowych o składzie C_{20}-C_{34} (7,8-diizopropylo-tetradekanu, 7,8-diizoamylo-tetradekanu, 10,11-dipropylo-eikozanu, 11, 12-dipropylo-dodekozanu, 9, 10-dioktylo-oktadekanu i 9, 10, 11, 12-tetrapropylo-eikozanu). A. D. Petrow, i Ju. A. Oldekon. Ż. Obszcz. Chim. 18, 859 (1948). S. 6, t. 1. Po raz pierwszy przeprowadzono syntezę (met. Würtza) szeregu wyższych węglowodorów izoparafinowych typu tetraalkylo-etanowego. Oznaczono temp. krzepn. i lepkości (przy różnych temp.) otrzymanych węglowodorów C_{20}-C_{34}. Formy te w porównaniu z równo cząsteczkowymi symetrycznymi posiadają mniejszą lepkość, a także bardziej korzystny indeks lepkości. *E. T.*

Ar-4-nitro-tetrahydronaftaleno-1-karbonowy kwas i jego pewne pochodne. S. J. Sergiewskaja i S. M. Mamiofe. Ż. Obszcz. Chim. 18, 874 (1948). S. 3. Dla otrzymania ar-4-nitro-tetrahydronaftaleno-1-karbonowego kwasu w charakterze wyjściowego produktu poleca się α-acetylonaftyloaminę. Podano metodę zmydlania ar-4-nitro-tetranaftonitrylu i otrzymano niektóre nieopisane dotychczas pochodne ar-4-nitro-tetra-hydronaftaleno-1-karbonowego kwasu. *E. T.*

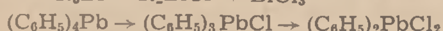
O działaniu bromu i chloru na glikol szeregu diacytylenowego. Ju. S. Zalkind i N. N. Meltiewa. Ż. Obszcz. Chim. 18, 990 (1948). S. 11, t. 1. Zbadano działanie bromu i chloru na 2,5-dimetylo-okta-3,5-diin-2,7-diol. Reakcja prowadzi do złożonej mieszaniny. Przy działaniu 8 atomów bromu nia cząsteczkę glikolu otrzymano heptabromek, dla którego podano budowę i mechanizm powstawania. Przy działaniu nadmiaru chloru otrzymano prawdopodobnie pentachlorek, dla którego zaproponowano wzory budowy i mechanizm powstawania. Przy traktowaniu produktów chlorowcowania 10% roztw. ługu otrzymano 3,4-dichloro-3,4-dibromo-5-keto-2,5-dihydrofurany. *E. T.*

Otrzymywanie estrów α-nitropodstawionych kwasów karbonowych. 1. Ester etylowy kwasu nitrooctowego. W. M. Radionow, I. W. Macinskaja i W. M. Belikow. Ż. Obszcz. Chim. 18, 917 (1948). S. 4. Opracowano metodę otrzymywania estru etylowego kwasu nitrooctowego. Metoda polega na nitrowaniu estru acetylooctowego z kolejnym utlenieniem otrzymanego estru izonitrozo-acetooctowego z pomocą mieszaniny chromowej. Wyd. estru etylowego kwasu nitrooctowego wynosiła 60% teor., w przeliczeniu na ester acetylooctowy. *E. T.*

Reakcje chlorowodorku trójmetyloaminy ze związkami metaloorganicznymi. M. M. Koton. Ż. Obszcz. Chim. 18, 936 (1948). S. 5, t. 4. W obecności zw. metaloorganicznych chlorowodorek trójmetyloaminy łatwo ulega rozpadowi na trójmetyloaminę i chlorowodór. Wydzielony chlorowodór następnie zastępuje chlorem rodnik arylowy w organicznych związkach rtęci, bizmutu i ołowiu (przy 100 — 150⁰):



$$R_2Hg \rightarrow RHgCl \rightarrow HgCl_2 + (Hg_2Cl_2) \rightarrow HgCl_2 + Hg \rightarrow$$
$$R_3Bi \rightarrow R_2BiCl \rightarrow BiCl_3$$



$$(C_6H_5)_4Pb \rightarrow (C_6H_5)_3PbCl \rightarrow (C_6H_5)_2PbCl_2$$

Reakcja chlorowodorku trójmetyloaminy ze związkami metaloorganicznymi różni się od działania kwasu chlorowodorowego na te związki. *E. T.*

Pochodne acetylenu. 70. Mechanizm hydratacji i cyklizacji dieninów. XIV. Hydratacja i cyklizacja 5-fenylo-1,5-heptadien-3-inu. I. N. Nazarow i I. L. Kotlarewskij. Ż. Obszcz. Chim. 18, 911 (1948). S. 6. Działając magnezo-bromo-winyloacetylenem na etylo-fenyloketon otrzymano z wyd. większą niż 90% etylo-fenylowinylo-etinylo-karbinol, który przy destylacji pod próżnią w obecności kwaśnego siarczanu potasu ulega odwodnieniu z wyd. 85%, przechodząc w 5-fenylo-1,5-heptadien-3-in. Przy ogrzewaniu w roztw. 90% metanolu, w obecn. kwasu siarkowego i siarczanu rtęci, 5-fenylo-1,5-heptadien-3-in ulega uwodnieniu i przechodzi w 5-fenylo-1,5-heptadien-4-on, ten zaś pod wpływem kw. fosforowego ilościowo ulega cyklizacji w 1-fenylo-2,3-dimetylo-1-cyklopenten-5-on. *E. T.*

Przemiany w klasie arylomocznika. R. P. Lastowskij. Ż. Obszcz. Chim. 18, 921 (1948). S. 8, t. 2. Podano mechanizm nitrozowania mono- i symetrycznego dwuarylomocznika. Na podstawie danych literatury, jak i eksperymentalnego materiału autora, wykazano wpływ podstawników w dwufenylomoczniku na proces powstawania mono-N-nitrozo-dwufenylomocznika. Podano teoretyczne objaśnienia przyczyn i warunków przebiegu reakcji nitrozowania dwufenylomocznika i jego pochodnych. *E. T.*

Zagadnienie mechanizmu karboksylowania i analogicznych reakcyj. E. A. Szyłow i M. N. Bogdanow. Ż. Obszcz. Chim. 18, 1060 (1948). S. 5. Przeanalizowano prace Gerszzona nad mechanizmem karboksylowania fenolanów i analogicznymi reakcjami, przy czym wykazano, że dowody wewnętrzno-cząsteczkowe przebiegu tych reakcji nie wytrzymują krytyki. Wykazano również bezpodstawność wywodów Gerszzona o naturze związków pośrednich przy reakcjach aromatycznych. Trójfenyloizocyjanurat i anilidy kwasów arylowęglowych dają przy ogrzewaniu z fenolami i naftolanami odpowiednie anilidy oksykwasów. *E. T.*

Pochodne acetylenu. 71. Mechanizm hydratacji i cyklizacji dieninów. XV. Hydratacja i cyklizacja 2,5-dwumetyloheptadien-1,5-inu-3. I. N. Nazarow i S. S. Bachmutskaja. Ż. Obszcz. Chim. 18, 1077 (1948). S. 6. 2,5-dwumetyloheptadien-1,5-in-3 przy ogrzewaniu w roztworze wodnym metanolu, w obecności kw. siarkowego i siarczanu rtęci ulega hydratacji z wydajnością ok. 60% w 2,5-dwumetylo-heptadien-1,5-on-4. Ostatni przy ogrzewaniu z kw. fosforowym (60 — 65⁰) łatwo ulega cyklizacji w 1, 2, 3, 3-tetrametylocyklopenten-1-on-5. Budowę tego ketonu cyklicznego dostatecznie udowodniono drogą ozonizowania. W opisanej reakcji cyklizacji nie zachodzi zamknięcie 6 członowego cyklu, lecz jedynie 5 członowego. *E. T.*

O przemianie trzec.-propyloborneolu w drug.-4-propyloizoborneol w związku z zagadnieniem mechanizmu przegrupowania kamfenowego. A. I. Szawrygin. Ż. Obszcz. Chim. 18, 1097 (1948). S. 8, t. 2. Potwierdzono wcześniej podany schemat powstawania 4-propyloizoborneolu z α-propylokamfenu, jak też z propylidenokamfanu, ulegającego przedtem izomeryzacji w α-propylokamfen. Wykazano, że przejście trzec.-propyloborneolowego alkoholu w warunkach reakcji Bertrama-Walbauma, w drugorz. alkohol 4-propyloizoborneol, zachodzi poprzez uprzednie utworzenie α-propylokamfenu i przebiega wg przegrupowania kamfenowego II rodzaju. Analogicznie do przemiany trzec.-propyloborneolu należy przypuszczać, że tak samo przebiegają przemiany alkoholu trzec.-metylofenchylowego, i fenylobornylowego w odpowiednie drug. 4-podstawione izoborneole, tj. poprzez odpowiednie α-podstawione kamfeny. *E. T.*

Pochodne acetylenu. 72. Mechanizm hydratacji i cyklizacji dieninów. XVI. Hydratacja i cyklizacja 4,7-dimetylodekadien-3,7-inu-5. I. N. Nazarow i G. P. Wercholetowa. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 1083 (1948). S. 7. 4,7-Dimetylokadien-3,7-in-5 ulega hydratacji w wodnych roztw. metanolu w obecności kw. siarkowego i siarczanu rtęci, tworząc 4,7-dimetylodekadien-3,7-on-5. Ostatni ulega cyklizacji pod wpływem kw. fosforowego i mrówkowego przy temp. 90°, przechodząc w 1.3-dimetylo-2-etylo-3-propylocyklopenten-1-on-5. Cyklizacja ta zachodzi znacznie trudniej w porównaniu z cyklizacją mniej podstawionych winyloalyloketonów (nie posiadających podstawników w rodniku alylowym), co objaśnia się trudnością tworzenia gem.-podstawionego cyklu na skutek przeszkód przestrzennych. Zwiększenie rodników alifatycznych, wchodzących w charakterze gem.-podstawników do cyklu również utrudnia reakcję cyklizacji. *E. T.*

Zagadnienie struktury produktu kondensacji piperylenu z akroleiną. A. A. Petrow. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 1125 (1948). S. 4, t. 1. Zbadano kondensację piperylenu z akroleiną. Stwierdzono, że w rekację wstępuje tylko trans-piperylen. Wykazano, że w rezultacie kondensacji powstaje wyłącznie lub głównie 2-metylo-$\triangle^3$-tetrahydrobenzoesowy aldehyd. Budowę substancji udowodniono drogą utlenienia, do odpowiedniego kwasu. Otrzymano niektóre pochodne hydrazynowe aldehydu 2-metylo-$\triangle^3$-tetrahydrobenzoesowego. *E. T.*

Przewodnictwo elektr. układu podwójnego CH_3COOH-H_2O. A. A. Głagolewa. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 1005 (1948). S. 4, r. 1, t. 1. Minima na krzywych przewodnictwa właściwego kwasu octowego i jego wodnych roztworów świadczą o tworzeniu się wodzianów kwasu o składzie $CH_3COOH \cdot H_2O$ i $CH_3COOH \cdot 2\,H_2O$.

E. T.

Badania produktów redukcji trójetylosilylonitrobenzenu. B. N. Dołgow i O. K. Panina. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 1129 (1948). S. 4. Drogą redukcji trójetylosilylonitrobenzenu z pomocą cynku w środowisku alkalicznym po raz pierwszy otrzymano nowe, nie opisane jeszcze w literaturze, związki, zawierające krzem. Są to analogi azo- i hydrazobenzenu: di-(n-trietylsilil)-azo-benzen i di-(n-trietylsilil)-hydrazobenzen, łatwo przechodzące jeden w drugi. Drogą katalitycznej redukcji trietylsililnitrobenzenu wodorem nad Ni otrzymano aminę zawierającą krzem — trietylsililanilinę. *E. T.*

4-Propylobornylen. A. I. Szawrygin. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 1105 (1948). S. 4. Stwierdzono, że analogicznie do poznanego wcześniej otrzymywania (wg metody Czugajewa) 4-metylobornylenu z 4-metyloizoborneolu drogą dehydratacji w tychże warunkach otrzymuje się z 4-propyloizoborneolu 4-propylobornylen. *E. T.*

O niektórych reakcjach przyłączenia do tolanu. A. M. Iliczew. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 1121 (1948). S. 4, t. 1. W odróżnieniu od węglowodorów acetylenowych szeregu alifatycznego, przy „chlorowcowaniu" tolanu nie otrzymuje się produktów chlorowcowych z udziałem rozpuszczalnika, za wyjątkiem jodowania w kwasie octowym lodowatym. Stwierdzono, że jodowanie tolanu zachodzi w obecności wszystkich zbadanych rozpuszczalników, wbrew twierdzeniom Fischera. Przy chlorowcowaniu tolanu zawsze otrzymuje się mieszaninę izomerów geometrycznych. Przy traktowaniu tolanu ciekłym bromem równocześnie z przyłączeniem ma miejsce i podstawienie w pierścieniu. *E. T.*

O eterobromku Schutzenbergera. D. A. Pospechow. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 1052 (1948). S. 3. Tak zwany eterobromek Schutzenbergera prawdopodobnie jest mieszaniną dwóch związków: C_2H_5—O—C_2H_4Br
i $[C_2H_5$—O—$C_2H_5]^+ Br_3^-$. Br_2
H *E. T.*

Teoria tautomerii elektronowej. III. Budowa elektronowa i zdolność do polimeryzacji związków organicznych. W. W. Razumowskij. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 1189 (1948). S. 4. Podstawowym kryterium zdolności związków organicznych do polimeryzacji jest stosunek pomiędzy polarnością i nasyceniem ich cząsteczek. *E. T.*

3-6-Anhydro-d-glukozan $<1,5>$ a $<1,4>$ (Anhydrydanhydro-d-glukozy). D. Tiszczenko i N. Nosowa. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 1193 (1948). S. 5. Z rozpuszczalnych w wodzie produktów gazyfikacji drewna wydzielono substancję $C_6H_8O_4$. Na podstawie danych eksperymentalnych i teoretycznych, substancji należy przypisać budowę 3,6-anhydro-α-glukozanu-$<1,5>$ α $<1,4>$. Podano niektóre p. widzenia co do sposobu powstawania tej substancji przy termolizie węglowodanowego kompleksu drewna. *E. T.*

Kinetyka termicznego utlenienia sodowo-butadienowego polimeru. A. S. Kuźmińskij. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 1054 (1948). S. 6, r. 8, t. 1. Przeprowadzono badania kinetyki utleniania sodowo-butadienowego polimeru w fazie stałej. Opracowano metodę badania kinetyki utleniania i sorpcji tlenu przez polimery. Osiągnięto zadawalającą powtarzalność wyników badania kinetyki utleniania. Zbadano gromadzenie się związków o charakterze nadtlenków w procesie utleniania polimeru. Wykazano wpływ przerwy w utlenianiu na dalszy bieg reakcji. Wyjaśniono wpływ nadtlenku benzoilu na utlenianie polimeru. Stwierdzono, że proces utleniania sodowo-butadienowego kauczuku może być rozłożony na dwa stacjonarne procesy. Pierwszy powstaje na skutek termicznej aktywacji polimeru, drugi — w rezultacie wykorzystania energii rozkładu nadtlenków. Oba procesy prowadzą do powstawania nadtlenków, których nagromadzenie jest przyczyną autokatalitycznego charakteru utleniania. Obliczono energię aktywacji utlenienia sodowo-butadienowego polimeru: dla pierwszego procesu $E_1 = 26$ kg-kal. dla drugiego $E_2 = 17$ kg-kal. *E. T.*

Badania w dziedzinie katalitycznej przemiany alkoholi w węglowodory szeregu dwuwinylu. XI. Zastosowanie nowego schematu dla wyjaśnienia reakcji powstawania piperylenu z mieszaniny alkoholu etylowego i propylowego. Ju. A. Gorin. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 1065 (1948). S. 4. Przedstawiono schemat katalitycznego powstawania piperylenu z mieszaniny alkoholu etylowego i propylowego. Schemat oparty na ideach wysuniętych wcześniej dla wyjaśnienia reakcji otrzymywania dwuwinylu z alkoholu etylowego. *E. T.*

Badania w dziedzinie katalitycznej przemiany alkoholi w węglowodory szeregu dwuwinylu. XII. Otrzymywanie heksadienu-2,4 z mieszaniny alkoholu etylowego i metyloetyloketonu. Ju. A. Gorin, N. P. Andreewa. Ż. Obszcz. Chim. **18,** 1069 (1948). S. 8, t, 2. Zbadano przemianę mieszaniny alkoholu etylowego i metyloetyloketonu na zmodyfikowanym katalizatorze S. W. Lebedewa. Wykazano, że w tych warunkach dodatek do alkoholu metyloetyloketonu wywołuje powstawanie węglowodorów dwuetylenowych i etylenowych o sześciu atomach węgla. Stwierdzono, że węglowodór dwuetylenowy posiada układ

sprzężony i jest to heksadien-2,4. Węglowodorowi etylenowemu należy przypisać strukturę heksenu-2. Dodatek do alkoholu metyloetyloketonu, sprzyja znacznemu powstawaniu pseudobutylenu i produktów nierozpuszczalnych w wodzie. Podano schemat powstawania heksadienu-2,4. *E. T.*

O działaniu analogów chlorobezwodnika Boida na alkoholany. A. E. Arbuzow i K. W. Nikonorow. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1137 (1948). S. 8, t. 3. Alkoholany działają na analogi chlorobezwodnika Boida, tworząc chloroestry lub dwuestry odpowiednich trójarylometylofosfinowych kwasów. Z 18 zbadanych reakcyj w 8 przypadkach otrzymano dwuestry, w 4-chloroestry i w 6 przypadkach nie udało się wydzielić indywidualnych substancyj. Zmydlenie chloroestrów prowadzi do otrzymania trójarylometylofosfinowych kwasów. *E. T.*

Zagadnienie budowy węglowodoru Gustawsona. Ja. M. Słobodin i I. N. Szochor. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1145 (1948). S. 5, t. 1. Badaniem widma Ramana stwierdzono, że węglowodór Gustawsona, otrzymany działaniem pyłu cynkowego na tetrabrom-neopentan w 80—90% alkoholu nie zawiera spiropentanu i innych węglowodorów z pierścieniem trójmetylowym. Wykazano możliwość powstawania w tych warunkach niedużych ilości izoprenu. *E. T.*

Benzosulfamidowe pochodne pirydyny. E. Płażek i Ju. Richter. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1154 (1948). S. 5. Interesujące są pochodne benzosulfamidu, zawierające w grupie sulfamidowej resztę pirydynową. Opisano syntezę 8 preparatów. *E. T.*

Elektrolityczne uwodornianie dwumetyloacetylenylokarbinolu i dwumetylowinylokarbinolu. I. Wpływ materiału katody. A. I. Lebedewa. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1161 (1948). S. 7, t. 4. Metoda pomiaru potencjałów elektrodowych przed i po dodaniu depolaryzatora jest do przyjęcia przy wyborze odpowiednich katod przy uwodornianiu. Dwumetyloacetylenylokarbinol i dwumetylowinylokarbinol elektrolitycznie ulegają uwodornieniu w alkalicznym elektrolicie do dwu-metyloetylokarbinolu na katodach z platynowanej platyny i czerni niklowej (pierwszy bez zatrzymania się na podwójnym wiązaniu). Z 12 zbadanych metali jedynie na miedzi i srebrze zachodzi uwodornianie dwumetyloacetylenylokarbinolu do dwumetylowinylokarbinolu. *E. T.*

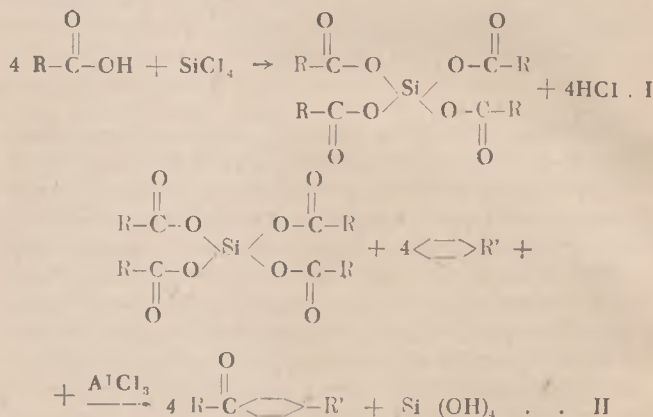
Zagadnienie przemian katalitycznych ketonów. Izomeryzacja ms-metylodezoksybenzoiny. T. E. Zalesskaja. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1168 (1948). S. 4. Zaobserwowano izomeryczną przemianę ms-metylodezoksybenzoiny w niesymetryczny dwufenyloaceton przy ogrzewaniu z chlorkiem cynku. Rozwinięto ideę elektronowego mechanizmu przemian izomerycznych ketonów tłuszczowo-aromatycznych. Na podstawie danych eksperymentalnych wysunięto przypuszczenie o roli elektronowych efektów grup węglowodorowych w procesie izomeryzacji. *E. T.*

Synteza α-glikolu szeregu acetylenowego (1,2-dwufenylobutin-3-diolu-1,2). I. M. Gwerdciteli. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1187 (1948). S. 2. Otrzymano i opisano dwa stereoizomeryczne jednopodstawione glikole acetylenowe 1,2-dwufenylobutin-3-diolu-1,2. *E. T.*

Badania alkaloidów Senecio. VI. O budowie senecifiliny. R. Konowałowa i A. Daniłowa. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1198 (1948). S. 5. Senecifilina jest cyklicznym dwuestrem retronecyny z cząsteczką dwuzasadowego kwasu senecifilowego. *E. T.*

Zagadnienie przemian izomerycznych związków karbonylowych. Zachowanie się aldehydu dwufenylooctowego pod wpływem ogrzewania z chlorkiem cynku. T. E. Zalesskaja. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1172 (1948). S. 7. Zaobserwowano przemianę izomeryczną aldehydu dwufenylooctowego w dezoksybenzoinę pod wpływem ogrzewania z chlorkiem cynku. Wydzielono przy tym dwufenylometan, który jest produktem rozpadu aldehydu dwufenylooctowego. Poddano przeanalizowaniu, w związku z reakcją kondensacji typu aldolowego, izomeryczne przemiany aldehydów i ketonów. Teoretycznie uzasadnione są: izomeryzacja, zachodząca pod wpływem kwaśnych czynników u dwu- i trój-α-alkylo-podstawionych acetaldehydów i acetofenonów oraz brak izomeryzacji u α-jednoalkylopodstawionych. *E. T.*

Reakcje silikobezwodników kwasów organicznych. IV. Otrzymywanie aromatycznych i tłuszczowo-aromatycznych ketonów. K. D. Petrow i E. S. Łaguczewa. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1150 (1948). S. 3. Opisano nową metodę otrzymywania aromatycznych i tłuszczowo-aromatycznych ketonów, polegającą na kondensacji silikobezwodników kwasów ze związkami aromatycznymi, przyczym silikobezwodniki są tu związkami pośrednimi, które otrzymuje się w warunkach doświadczenia z wyjściowych kwasów i czterochlorku krzemu. Otrzymuje się je w roztworze związków aromatycznych, które chce się wprowadzić w kondensację z odpowiednim silikobezwodnikiem. Metoda pozwala przeprowadzać proces otrzymywania ketonów, wychodząc z kwasów, w jednym stadium. Tą drogą otrzymano tolylofenyloketon, benzofenon, metylo-p-tolyloketon, metylo-p-chlorofenyloketon, acetofenon. Proces schematycznie daje przedstawić się w nast. równaniach:



gdzie: $R = CH_3$, C_6H_5 itd., $R' = H$, CH_3, Cl itd. Wydajność ketonów wynosi 45—86% teoretycznej. *E. T.*

Utlenianie katalityczne w przepływie różnych związków organicznych. L. Ja. Margolis i O. M. Todes. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1043 (1948). S. 8, t. 5, r. 7. Badano kinetykę utleniania katalitycznego szeregu węglowodorów różnych klas na katalizatorach typu szpinelu (chromiany, gliniany) i na platynie. We wszystkich wypadkach reakcja zachodzi aż do pełnego spalenia tych węglowodorów. Dla węglowodoru izoparafinowego (izooktanu) i naftenów (cykloheksan, metylocykloheksan) kinetyka reakcji przebiega wg II rzędu w stosunku do węglowodoru. Dla normalnych węglowodorów parafinowych (n-pentan, n-heptan, n-oktan), aromatycznych (benzen) i nienasyconych (etylen) kinetyka reakcji przebiega wg I rzędu w stosunku do węglowodoru. Stałe szybkości reakcji w szerokim przedziale temp. podlegają rownaniu Arrheniusa. Dla szeregu węglowodorów drugiej grupy proste lgK = f (T) posiadają załamanie przy temp.

350°. Jakościowe próby wskazują na pewną zmianę mechanizmu reakcji utleniania przy przejściu od niskotemperaturowej gałęzi tej prostej do wysokotemperaturowej. Najbardziej aktywnym katalizatorem była platyna. Ze szpinelowych katalizatorów magnezo-chromowy jest bardziej aktywny, niż miedziowo-chromowy. Jakościowe badania produktów katalitycznego utleniania szeregu związków organicznych zawierających tlen (metyloetyloketon, aldehyd masłowy, eter, alkohol) na tych samych katalizatorach chromowych wykazały, że w tych przypadkach zachodzi głównie niepełne katalityczne utlenianie. Wyniki te nasuwają myśl, że utlenianie katalityczne, również jak i jednorodne (homogeniczne) przebiega poprzez pewne nietrwałe produkty pośrednie (możliwie również nadtlenki) nie należące jednak do typu zwykłych ketonów, aldehydów itp.

E. T.

Pochodne acetylenu. 73. Synteza związków policyklicznych. I. Kondensacja dienowa z udziałem 1,3-dimetylo-cyklopenten-1-onu-5. Nowa metoda syntezy ketonów policyklicznych, posiadających pierścień cyklopentanonu z angularną grupą metylową. I. N. Nazarow i T. D. Nagibina. Ż. Obszcz. Chim. **18**, 1090 (1948). S. 7. 1,3-Dimetylocyklopenten-1-on-5 wchodzi w reakcję z 1-winylo-△'-cykloheksenem przy 120°—220°, tworząc dwa izomeryczne trójcykliczne ketony, zawierające pierścień cyklopentanonu z angularną grupą metylową. Ketony te przy uwodornianiu nad katalizatorem Pt pochłaniają jedną cząsteczkę wodoru i przechodzą w nasycone trójcykliczne ketony, które skolei ulegają redukcji z pomocą sodu w roztw. alkoholu izopropylowego w alkohole trójcykliczne. 1-Winylo-△'-cykloheksen przy ogrzewaniu (160—180°) przechodzi w dimer., który przy uwodornianiu nad katalizatorem Pt przechodzi w perhydro-α-fenylonaftalen. Łatwość otrzymania 1,3-dimetylo-cyklopenten-1-onu-5 i zdolność jego wchodzenia w reakcję syntezy dienowej z tworzeniem związków policyklicznych zawierających pierścień cyklopentanonu z grupą metylową angularną, dają duże perspektywy dla syntezy substancyj pokrewnych steroidom. *E. T.*

IV. Chemia analityczna. Laboratorium.

Metody mikrobiologiczne w chemii analitycznej. Mecir. R. Chem. Obzor. **23**, 140 (1948). S. 3. Przegląd literatury o użyciu mikroorganizmów do celów analitycznych. Specjalną uwagę zwrócono na oznaczania aminokwasów i witamin grupy B przy użyciu różnych grup bakterii kw. mlekowego. Metody mikrobiologiczne są najskuteczniejsze przy analizie białek, zarówno czystych, gdzie mogą się przyczynić do wyjaśnienia budowy białka, jak i białek w środkach spożywczych, gdzie dają równocześnie możliwość oznaczenia witamin grupy B. Analityka mikrobiologiczna posiada znaczenie również przy badaniach biochemicznych nad metabolizmem.

Z. B.

Oznaczanie kwasowości olejów mineralnych metodą miareczkowania potencjometrycznego. Stepina V. Chem. Obzor. **23**, 129 (1948). S. 5, t. 6, w. 4. Do oznaczeń stosowano elektrodę chinhydronową oraz antymonową w zestawieniu z elektrodą kalomelową nasyconą, jako porównawczą. Miareczkowano zarówno oleje jasne, których wyniki porównywano z wynikami otrzymanymi za pomocą miareczkowania wizualnego (z błękitem alkalicznym i fenoltaleiną), jak i oleje ciemne, dla których miareczkowanie wizualne jest trudne i niedokładne. Wykazano, że obie elektrody wskaźnikowe mogą być użyte, a nawet w przypadku elektrody chinhydronowej — bez przepuszczania azotu jako środka zapobiegawczego utlenianiu chinhydronu w środowisku alkalicznym. Jako środowisko do miareczkowania używano przeważnie mieszaninę benzen-alkohol etylowy 96%-wy (2 : 1), poza tym alkohol amylowy i zasady pirydynowe. *Z. B.*

Zastosowanie promieni ultrafiołkowych do kontroli farb drukarskich. Hudecek K. Chem. Obzor. **23**, 133 (1948). S. 3, t. 4. Opis użycia promieni ultrafiołkowych do kontroli surowców w produkcji farb drukarskich. Ocena substratów, żywic i olejów nie daje wystarczająco jednoznacznych wyników. Znacznie lepsze rezultaty przy identyfikacji barwników osiągnięto przez obserwację zarówno w świetle ultrafiołkowym filtrowanym jak i w świetle niefiltrowanym. Opisano kilka sposobów zabezpieczania przed fałszowaniem, używając do tego celu substancji fluoryzujących oraz szeregu innych ciał organicznych. *Z. B.*

Suszenie promieniami ultraczerwonymi niektórych produktów chemicznych. M. Deribere. L'Ind. Chim. **35**, 191 (1948). S. 1. Zasady suszenia promieniami ultraczerwonymi przedstawione były przez autora już w roku 1945 w L'Ind. Chim. w zeszytach październikowym i grudniowym. Obecnie autor przedstawia pokrótce opis stosowanego urządzenia oraz podaje cyfrowe wyniki suszenia glucyny, strącanej krzemionki, barwników.

A. J.

Kontrola produkcyjna i analiza kosmetyków. Maison G. de Navarre S. P. C. **21**, 599 (1948). S. 3. Rozdz. IV. Fizyczne i chemiczne metody badania. Reakcje na woski w oleju z ropy naft., reakcje na fenol, barwne reakcje na fenole, na jon fenylo-rtęciowy, salicylan fenylu, oznaczanie fosforanów, kolorymetr. oznaczenie pewnych polialkoholów w obecności innych, kolorymetr. oznaczenie wielowodorotlenowych alkoholów.

M. J.

Kontrola produkcyjna i analiza kosmetyków. Rozdz. IV. Maison G. de Navarre S. P. C. **21**, 817 (1948). S. 4. Fizyczne i chemiczne metody badania plastyków i żywic syntetycznych oznaczenie jakości alkoholi wielowodorotlenowych w roztworze wodnym, polisulfidów, potażu, potasu jako pikrynianu potasu, mikrooznaczenie potasu, arseninu potasu. *M. J.*

Dozowanie siarki w węglach o dużej zawartości pierwiastka. H. Guerin, M. Moreau. Chimie & Industrie **60**, 339 (1948). S. 1. Oznaczenie siarki w paliwach o zawartości 5—12% S wykazało, że metodą Eschki można stosować do paliw o wysokiej zawartości siarki; należy wówczas unikać straty siarki przy początkowym bardzo powolnym ogrzewaniu. *M. J.*

Metody optyczne dozowania witaminy A i D. Cz. III. J. Lahousse. Chimie & Industrie **60**, 340 (1948). S. 3, w. 7, t. 1. Omówienie: a) widma absorpcyjnego podstawowych tłuszczów, używanych jako wypełniaczy, b) przygotowania cz. niezmydlających się, c) widma abs. oleju, d) zanieczyszczeń rozpuszczalników. *M. J.*

Kontrola produkcyjna i analiza kosmetyków. Rozdz. IV. Maison G. de Navarre. S. P. C. **21**, 926 (1948). S. 5. Fizyczne i chemiczne metody badania: K_2CO_3, KCl, KOH, ftalanu K, soli Rochelle. Rozpoznanie składników pudru do twarzy. Wykrycie pierwszo i drugorzędnych alkoholi, prokainy, glikolu propylenowego, pyrogallolu. Oznaczanie rozpuszczalnych pyrofosforanów wobec orto- i meta-fosforanów; próba na czwartorzędne sole amonowe, chininę, siarczan chininy; wykrycie zjełczałości, oznaczanie ilości związk. reduk. *M. J.*

Optyczne zasady dozowania witaminy A i D. Cz. II. J. Lahouse. Chimie et Industrie. **60**, 241 (1948). S. 7, r. 6. Stosowanie i analiza spektrogramów w spektrografii absorpcyjnej. Selekcja promieniowania przez filtry. Dalsze omówienie przyczyn błędów pomiarów fiz., pochodzących z działania fotochemicznego źródła światła, z wykresów, ze źródła energii, z kliszy fotograficznej, z fotometrii spektrogramów, z absorpcji filtrów optycznych. *M. J.*

Przyrząd do pomiaru naprężenia w gumie. W. L. Holt, E. O. Knox, F. L. Roth India Rubber World **118**, 513 (1948). S. 5, r. 9. Metoda pomiaru naprężenia w gumie wulkanizowanej pod działaniem dowolnej siły poniżej punktu zerwania. Szczegółowy opis aparatu i przyrządów do cięcia i mierzenia próbek. Zwiększenie dokładności oznaczenie punktów na krzywej zależności naprężenia od obciążenia w stosunku do pomiarów prowadzonych zwykłą metodą. *M. J.*

Różne odczynniki organiczne do oznaczania potasu. R. Belcher. Ind. Chem. **24**, 473, (1948). S. 2, (Ref.) Zestawienie odczynników org. z podaniem czułości metod. Odnośna bibliogr. od 1921 do 1943 r. *L. L.*

Spektroskopia podczerwieni w przemyśle paliw lotniczych i samochodowych. L. W. Marrison, Ind. Chem. **24**, 441 (1948). S. 7. (Ref.). Oznaczanie składników paliw płynnych w mieszankach (dokł. $\pm$ 0,25%), analiza mieszanin węglowodorów gazowych ($\pm$ 0.5%), oznaczanie CO, CO_2, SO_2 w gazach metodą spektroskopową. *L. L.*

Określenie molibdenu w obecności wolframu metodą miareczkowania 2-wartościowymi solami chromu. W. G. Goriuszina i T. W. Czerkaszina. Zaw. Łab. **14**, 255 (1948). S. 8, r. 1, w. 4, t. 1. Metoda oparta jest na potencjometrycznym miareczkowaniu redukującymi roztworami 2-wartościowego chromu, przy czym warunki są tak dobrane, że redukcja wolframu z W^{+6} do W^{+5} zachodzi dopiero po całkowitej redukcji Mo^{+6} do Mo^{+5}. Podana została stosowana aparatura. Przeprowadzono próby miareczkowania w środowisku kw. solnego obok szczawiowego, w środowisku kw. siarkowego wobec fosforowego. Stwierdzono że tą metodą można szybko i z dostateczną dokładnością określić molibden wobec wolframu w środowisku kw. solnego w temp. 80—90°. *J. R.*

Metoda kolorymetryczna określenia boru w rudach boranowych w warunkach analiz ruchowych. W. A. Kazarinowa-Oknina. Zaw. Łab. **14**, 263 (1948). S. 3, t. 2. Zastosowano do ilościowego określenia boru reakcje barwne, służące do jakościowego wykrywania boru. Wybrano do kolorymetrycznego oznaczania boru barwną reakcję jaką daje bor z karminem. Metoda ta pozwala szybko i dość dokładnie określić zawartość boru w rudach, w warunkach analiz ruchowych. *J. R.*

Analiza związków fosforu w węglu. M. F. Klimowskaja. Zaw. Łab. **14**, 266 (1948). S. 3. Dla rozdzielenia różnych związków fosforu, znajdujących się w węglu, zastosowano ekstrakcję selektywną z początku kw. cytrynowym, dla wyodrębnienia związków fosforu z wapnem; dla wyodrębnienia związków z magnezem — ekstrakcję kw. octowym, dla wyodrębnienia związków fosforu z glinem i żelazem — ekstrakcję kw. solnym. Dla określenia organicznych pochodnych fosforu stosowano metody ekstrakcyjne z analizy gleby. W większości zbadanych węgli znaczna część fosforu związana jest z wapnem, następnie idą związki fosforu z glinem i żelazem; fosforu związanego z magnezem — bardzo nieznaczne ilości. Najmniej fosforu wiąże się ze związkami organicznymi. *J. R.*

Metoda półmikro określania niklu w stalach. B. A. Genierozow. Zaw. Łab. **14**, 269 (1948). S. 3, t. 1. Zastosowano metodę objętościową określania niklu za pomocą miareczkowania cyjankiem potasu. Dla stabilizacji koloidalnego stanu jodku srebra dodano 1% roztwór skrobi. Stwierdzono, że metoda półmikro daje dostatecznie dokładne wyniki, a zużywa mniej czasu i materiałów, aniżeli metoda makro. *J. R.*

Mikrochemiczne określenie małych ilości cynku ditizonem w stopach glinowych. E. I. Nikitina. Zaw. Łab. **14**, 273 (1948). S. 3, t. 2. Ditizonem można określić cynk, przy zawartości jego od kilku γ do dziesiątych części γ. Wobec tego, że ditizon daje barwne reakcje z szeregiem pierwiastków, należy szczególnie dokładnie przygotować wszystkie biorące udział w analizie odczynniki. Określenie cynku przeprowadza się bezpośrednio w obecności dużych ilości glinu w środowisku alkalicznym. *J. R.*

Określenie bizmutu metodą mikroobjętościową. M. B. Szczygol. Zaw. Łab. **14**, 276 (1948). S. 2, t. 3. Metoda oparta jest na strącaniu bizmutu w środowisku kw. octowego, jako trudno rozpuszczalnej soli zasadowej jodanu lub chromianu i na następnym określeniu nadmiaru odczynnika miareczkowaniem. Stwierdzono, że najlepsze warunki strącania zachodzą w środowisku kwasu octowego przy pH — 5,22. *J. R.*

Zastosowanie analizy kropelkowej przy kontroli składników mieszanin kauczukowych. Ł. M. Kulberg. i G. A. Błoch. Zaw. Łab. **14**, 278 (1948). S. 6. t. 5. Zastosowano metodę kropelkową do identyfikacji przyśpieszaczy: wykrywano kaptaks — solami bizmutu, tiuran — solami baru, dwufenyloguanidynę — chlorkiem złota; katalizatory wykrywano: dwuaminobenzen — solami kadmu, aldol — utleniając w środowisku kwaśnym. Tlenek cynku wykrywano dwufenylokarbazydem, tlenek magnezu — roztworem pirydynowym 1, 2, 5, 8-tetraoksyantrachinonu. Opracowano metodę wykrywania ołowiu w tlenku cynku i manganu w tlenku magnezu. Opracowano metodę rozróżniania poszczególnych typów kauczuku. *J. R.*

Określenie zawartości wody w ciekłym fluorowodorze. M. M. Rajnes. Zaw. Łab. **14**, 284 (1948). S. 3, r. 2, w. 1. Zawartość wody określa się na podstawie miareczkowania ciekłego fluorowodoru, rozpuszczonego w bezwodnym alkoholu metylowym, odczynnikiem Fischera. Podano opis naczynia, w którym odważa się ciekły fluorowodór, jak również naczynie, w którym fluorowodór rozpuszcza się w bezwodnym alkoholu metylowym. Porcje fluorowodoru miareczkuje się bezpośrednio odczynnikiem Fischera, aż do powstania ciemnego zabarwienia. Jeżeli fluorowodor posiada ciemne zabarwienie na skutek zanieczyszczeń (tlenki żelaza), to stosuje się miareczkowanie potencjometryczne. *J. R.*

Badanie reakcji, zachodzących w różnych fazach takich substancyj, które mają w temperaturze pokojowej niską prężność par. N. M. Emanuel. Zaw. Łab. **14**, 347 (1948). S. 2, r. 2, t. 1. W opracowanym sposobie wdmuchuje się dozowane ilości badanych substancyj do naczynia, w którym zachodzi reakcja, za pomocą bądź składnika reagującego, posiadającego dużą prężność pary, bądź gazem obojętnym. Naczynie, w którym przepro-

wadza się reakcję, może być dowolnie ogrzewane. Dozowanie płynu najlepiej przeprowadzić kroplami rozmaitych wielkości. Otrzymuje się je za pomocą całej serii pipetek. Zastosowanie ma ta metoda przy badaniu kinetyki rozmaitych reakcji. *J. R.*

Określenie ceru w stalach metodą potencjometryczną. S. I. Mołow, E. F. Pieńkowa i A. S. Korolewa. Zaw. Łab. **14**, 349 (1948). S. 1. Wykorzystuje się własności utleniające ceru (Ce^{+4}). Za pomocą elektrolizy, stosując rtęć jako katodę, oddziela się cer od Fe, Ni, Cr, i większej ilości Mn. Następnie cer utlenia się nadsiarczanem amonu do Ce^{+4}, niszczy nadmiar utleniacza, a następnie mianuje roztwór soli cerowej solą Mohra. Dokładność oznaczenia od 0,01 do 0,02% bezwzględnej zawartości ceru. *J. R.*

Szybka metoda określenia Mn i P w surówce w jednej odważce. A. G. Bogdanczenko. Zaw. Łab. **14**, 350 (1948). S. 3, t. 4. Określenie Mn wykonuje się za pomocą utlenienia roztworu nadsiarczanem amonu wobec azotanu srebra i następnym mianowaniem otrzymanego nadmanganianu tiosiarczanem. Mianowanie kwasem arsenawym w tym wypadku nie daje dobrych rezultatów ze względu na określenie w tej samej próbce fosforu. Fosfor określa się przez wytrącenie go roztworem molibdenianu amonu, odsączenie, rozpuszczenie osadu w nadmiarze mianowanego ługu i odmiareczkowanie nadmiaru. Sposób ten skraca czas analizy prawie o ⅓ w porównaniu z analizą przeprowadzaną w dwóch oddzielnych próbkach. *J. R.*

Metoda półmikro określania fosforu w surówce. E. Ja. Szmulewicz. Zaw. Łab. **14**, 253 (1948). S. 1, t. 1. Zastosowano zwykłą metodę określenia zawartości P. za pomocą rozpuszczenia strąconego osadu w nadmiarze mianowanego ługu i odmianowania nadmiaru ługu. W metodzie poniższej zmieniono wielkość pobranej próbki przez co skrócono czas przebiegu analizy. Podano dokładny przebieg analizy. *J. R.*

Określenie indu w ołowianych panewkach. Z. S. Muchina. Zaw. Łab. **14**, 354 (1948). S. 1, t. 1. Ind określany był polarograficznie w środowisku 0,1 n octanu amonu przy pH 3,9 — 4,2. Badania dowiodły, że obecność siarczanu ołowiu, pozostała po strąceniu, nie przeszkadza w oznaczeniu indu, gdyż otrzymuje się fale dla ołowiu z potencjałem 0,4 — 0,6 V., a dla indu 0,65 — 0.68 V. Trójwartościowe żelazo przeszkadza, tak że powinno być zredukowane. *J. R.*

Metoda objętościowa określania jodometrycznie dużych ilości jonów siarczanowych w obecności wapnia. D. A. Pczelinczew. Zaw. Łab. **14**, 355 (1948). S. 2. Roztwór, zawierający jony siarczanowe, wlewa się do ściśle określonych ilości chlorku baru, zawierającego określoną ilość HCl. Nadmiar chlorku baru strąca się odmierzoną ilością chromianu wobec ługu i octanu sodu. Zamiast określenia miana każdego roztworu, odważa się określoną ilość odczynnika i tak przygotowany płyn przeprowadza się przez wszystkie stadia analizy. Jako roztwór mianowany służy tylko tiosiarczan. *J. R.*

Określenie wolnej krzemionki w rudach i złożach towarzyszących. N. S. Tkaczenko i S. Hripacz. Zaw. Łab. **14**, 357 (1948). S. 1. Opracowana metoda pozwala określić krzemionkę w rudach żelaznych w ciągu 12 godzin. Podano dokładny opis analizy. Rudę rozpuszcza się początkowo w kwasie solnym, osad nierozpuszczony gotuje się z 5% roztworem Na_2CO_3, osad nierozpuszczony stapia się i w stopie zwykłą metodą określa się krzemionkę. Podana została formułka, na której podstawie wylicza się wolną krzemionkę. *J. R.*

Określenie cyrkonu w stopach magnezowych metodą analizy spektroskopowej. O. I. Młàdziencewa. Zaw. Łab. **14**, 369 (1948). S. 1. Analizę przeprowadza się za pomocą spektografu 0 — 24. Jako źródło światła służą wyładowania iskrowe pomiędzy badanym stopem i drutem magnezowym. Określone zostały najlepsze warunki badania. Na podstawie tej analizy można określić zawartość cyrkonu z dokładnością 5 — 8% w porównaniu ze zwykłą metodą wagową. *J. R.*

V. Technologia chemiczna nieorganiczna.

Trawienie chemiczne blachy w St. Zjednoczonych. A. Mangin. Chimie & Industrie **60**, 331 (1948). S. 5, w. 4. Opis metod stosowanych w St. Zjedn. oczyszczania powierzchni żelaznych za pomocą odczynników chem. Trawienie ciągłe i półciągłe: działanie kwasu siarkowego, temperatury wanny, czasu trwania, poruszania, stężenia siarczanu żelaza. Przykłady najczęstszych kąpieli. *M. J.*

Przeróbka boksytów o dużej zawartości krzemionki celem otrzymania aluminium. P. Remy-Gennete. Chimie & Industrie **60**, 336 (1948). S. 3. Przegląd istniejących metod otrzymania aluminium z boksytów. Najświeższe badania A. Ramuza nad boksytem wykazały, że w stanie stałym najlepsze wyniki daje reakcja z wapnem. *M. J.*

Minerały dla przemysłu chemicznego i pokrewnych. J. Johnstone. Ind. Chem. **24**, 461 (1948). S. 6, (Ref.). Część XXII. Talk, stearyt, pyrofilit. Źródła, zastosowanie, własności.

Część XXIII. Ind. Chem. **24**, 509 (1948). S. 6, t. 4. Minerały zaw. tantal i kolumb (tantalit i kolumbit). Surowce, przeróbka, własności i zastosowanie metali. *L. L.*

VI. Technologia chemiczna organiczna.

Chemizm wyrobu i kontroli jakości zapraw do zup. Marećek V. Chem. Obzor. **23**, 121 (1948). S. 4. Charakterystyka zapraw (produktów hydrolizy białek), omawiana ze strony fizjologicznej. Opis składu, własności, surowców do produkcji, kontroli jakości, oraz chemicznych, mikrochemicznych, mikroskopowych i bakteriologicznych metod analizy. *Z. B.*

Zastosowanie pochodnych celulozy do kremów kosmetycznych i lotion. R. E. M. Davies. S.P.C. **21**, 684 (1948). S. 3. Własności fizyczne i chemiczne metylo- i metyloetylocelulozy oraz karboksymetylocelulozy. Zastąpienie skrobi, żelatyny, mchu irlandzkiego w preparatach kosmetycznych przez tylozę. Własności myjące i emulgujące tylozy wykorzystano, sporządzając z udziałem jej środki czyszczące i kremy kosmetyczne. Przykłady zastosowania tylozy do kremów kosmet., środków przeciwpotowych, depilatorów. *M. J.*

Perfumy w mydle. E. Gorokhoff. S.P.C. **21**, 700 (1948). S. 4. Ze względu na obowiązującą alkaliczność mydła, perfumy do mydeł muszą być odporne na alkalia. Omówienie własności i przydatności, jako trwałych perfum do mydła, alkoholi pierwszo-, drugo- i trzeciorzędnych, aldehydów, ketonów, fenoli, eterów, laktonów, olejków eterycznych, substancji żywicznych. Ze względu na lotność perfum należy mydła szczelnie opakowywać. *M. J.*

Normy dla olejków eterycznych. Standart ustanowiony przez American Essential Oil Association. S.P.C. 21, 704 (1948). S. 2. Normy dla geraniolu, citralu, octanu geranylu, citronellolu. *M. J.*

Historia mydła. G. Snaefer. S.P.C. 21, 589 (1948). S. 3. Zebrano szereg wiadomości o zastosowaniu mydła w starożytnym Egipcie, Rzymie, wśród plemion gallijskich, teutońskich, w krajach europejskich w średniowieczu. Powstanie przemysłu mydlarskiego w XVII wieku we Francji, Anglii, Holandii i Danii. *M. J.*

Płynne mydła i płynne szampony. Cz. I. C. V. Cardew. S.P.C. 21, 574 (1948). S. 4. Omówienie własności, zastosowania, sposobu fabrykacji. Szereg dokładnych przepisów na osnowę tłuszczową i skład potrzebnych alkaliów. Szczegółowe omówienie przebiegu zmydlenia i wykończenia płynnych mydeł (filtrowanie w celu osiągnięcia przezroczystości). *M. J.*

Płynne mydła i płynne szampony. Cz. II. C. V. Cardew. S P.C. 21, 692 (1948). S. 4. Dodatki stosowane dla zachowania przeźroczystości i jasnej barwy płynnych mydeł. Gatunki mydła płynnego: toaletowe, do prania, do podłóg. Omówienie własności i przepisy na płynne mydło do golenia. Charakterystyka i przepisy płynnych szamponów. Płyny do czyszczenia podłóg. *M. J.*

Fabryka mydła w West Thurrock. Th. Hedley & Co. S.P.C. 21, 577 (1948). S. 7, r. 13. Reportaż fotograficzny z fabryki produkującej mydło metodą ciągłą. *M. J.*

Positex. India Rubber World. 118, 518 (1498). S. 3, r. 1. Nowy rodzaj lateksu, naładowany dodatnio, otrzymany z lateksu Hevea przy zastosowaniu mydła kationowego. Ujemnie naładowane w roztw. alkal. włókna tekstylne można nasycać Positexem, otrzymując trwałe, miękkie nie ślizgające się po sobie, włókna. Positex nie osadza się w postaci ciągłej błony, lecz drobnych cząsteczek. Sposób przygotowania roztworu Positexu i nasycania włókien. *M. J.*

Metoda odlewania termicznie utwardzających się materiałów w zamkniętych formach odlewniczych. C. A. Norris. India Rubber World. 118, 526 (1948). S. 4, r. 4, t. 1. Omówienie zasad odlewnictwa sztucznych tworzyw, szczegółów konstrukcyjnych poprawnie zaprojektowanej formy, wyboru materiału, stosowanych ciśnień,, ogrzewanie prądem wys. częstotl., obliczenie wielkości kawałka materiału przeznaczonego do prasowania i wymiarów komory ciśnieniowej. *M. J.*

Zasady wyboru plastyfikatorów do polichlorku winylu. R. Myers. India Rubber World 118, 530 (1948). S. 2, r. 1. Ze względu na wymagania stawiane plastyfikatorom polichlorku winylu nadają się na nie związki o większym ciężarze cząsteczkowym, ponieważ wykazują one odporność na migrację, ekstrakcję, są nielotne, o słabym zapachu. Ze względu na charakter grupy estrowej odpowiednie są żywice typu poliestrów. *M. J.*

Tworzenie i budowa wulkanizatów. J. Bardwell, C. A. Winkler. India Rubber World. 118, 509 (1948). Omówienie własności elastycznych gumy w zależności od liczby „mostków" między łańcuchami i pierwotnego podziału ciężaru cząsteczkowego. Część dośw.: przygotowanie polimeru i reakcja tworzenia wiązań „mostkowych". *M. J.*

Perfumy z surowców kwiatowych. Schimmel & Co. S.P.C. 21, 917 (1948). S. 1. Omówienie zapachu szeregu roślin i otrzymanych z nich olejków eterycznych. *M. J.*

Żywice poliestrowe. E. L. Kropa. India Rubber World. 118, 532 (1948). S. 2. Klasyfikacja sztucznych żywic według sposobu ich otrzymania i według danych krystalograficznych. Porównanie szeregu własności gumy wulkanizowanej i niewulkanizowanej z własnościami poliestrów. *M. J.*

Rzut oka na przemysł mydlarski w Indiach. K. L. Wahi. S.P.C. 21, 801 (1948). S. 4. *M. J.*

Glikole polietylenowe i ich pochodne. S.P.C. 21, 799 (1948). W handlu znajdują się glikole poliet. płynne (c. cz. 200 — 700) i stałe — Carbo-woski (c. cz. powyżej 1000). Są one rozpuszcz. w wodzie, na skórę działają wygładzająco i zmiękczająco. Stosuje się je do kremów i lotion. *M. J.*

Olejki eteryczne Petitgrain i Neroli. Y. R. Naves. S.P.C. 21, 797 (1948). S. 2. Omówienie składników olejku z liści i kwiatów gorzkiej pomarańczy. *M. J.*

Arytmetyka kompozycji perfum. Ch. Morel. S.P.C. 21, 790 (1948). S. 3. Sposób dozowania poszczególnych składników perfum i zestawienia bukietów. *M. J.*

Kremy upiększające. Winter. S.P.C. 21, 897 (1948). S. 3. Omówienie i przepisy na cold kremy, na kremy oczyszczające, wybielające, nocne. *M. J.*

Niemiecki przemysł mydlarski. S.P.C. 21, 900 (1948). S. 4. Informacje wyciągnięte z B.I.O.S. Miscellaneous Report Nr 25 dotyczą produkcji fabryki Sunlicht A. G. Podana jest wielkość aparatury, metody wyrobu i skład proszku do prania i bielenia, płatków mydlanych, mydła toaletowego, mydła do prania i specjalnego do pralni, mydła do golenia, proszku do czyszczenia. *M. J.*

Krzemiany w mydle. R. C. Merril. S.P.C. 21, 904 (1948). S. 5, r. 1, t. 1. Zastosowanie krzemianu sodowego do mydła: a) przygotowanie roztworu, b) metoda fabrykacji mydła z krzemianem. *M. J.*



VII. Różne.

Zastosowanie związków dwuazowych w dwuazotypii i fotografii. R. Delattre. Chimie et Industrie. 60, 233 (1948). S. 8. Autor wyjaśnia zasady dwuazotypii, omawia gatunki różnych papierów, ich zalety i braki, ich składniki: podkład, emulsję (sole dwuazowe); przygotowanie ich i konserwację, odbijanie. Zastosowanie dwuazotypii do odbijania planów i reflektografii. Omówienie zasady otrzymywania odbitek kolorowych za pomocą sulfonianów dwuazowych. Przygotowanie wywoływaczy czułych na różne kolory. *M. J.*

Fizyczna i fizjologiczna charakterystyka produktów wonnych. J. le Magnen. S.P.C. 21, 911 (1948). S. 1. Podobnie, jak wyodrębniono podstawowe barwy i podstawowe smaki, przez których zmieszanie otrzymuje się wszystkie inne, autor artykułu stara się dotrzeć do sformułowania określenia podstawowych zapachów i sposobu porównania ich intensywności. *M. J.*

Wydawca: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce
Redaguje: Komitet Redakcyjny.
Redakcja i Administracja: Gliwice, ul. Łabędzka 11 a Telefon: 39-09.

R. 022045 Państw. Byt. Z. Gr. nr. 6 Gliwice — zam. nr. 257 — [illegible] szt. -II- 49.

CENTRALA ZBYTU PRZEMYSŁU PAPIERNICZEGO

Papier światłoczuły „OZALID"

W nowej produkcji papieru światłoczułego ulepszona została nietylko struktura samego papieru, jako podłoża, ale przede wszystkim chemicznej warstwy światłoczułej. Papier światłoczuły produkowany obecnie, oparty jest na zupełnie nowych receptach chemicznych. Pod względem trwałości w leżeniu przewyższa on kilkakrotnie papiery dotychczas produkowane, dając przy tym ostry i wyraźny rysunek kopii obrazu po wyświetleniu. Produkowany jest w dwu gradacjach, a to, jako „N" normalny i „I" twardy; ten ostatni nadaje się specjalnie do słabych rysunków ołówkowych. Na zamówienie może być wyrabiany w kolorze ciemno-brązowym, ciemno-fioletowym, ciemno-czerwonym lub błękitnym. Na życzenie odbiorców może być również produkowany w większych ilościach według zamówionych formatów (papier cięty).

Do nabycia w dowolnych ilościach we wszystkich Hurtowniach Centrali Zbytu Przemysłu Papierniczego, a mianowicie: Białystok, Bielsko, Bydgoszcz, Gdańsk, Gorzów, Jelenia Góra, Katowice, Kielce, Kraków, Lublin, Łódź, Olsztyn, Poznań, Rzeszów, Szczecin, Warszawa, Wrocław.

„OGNISKO" SPÓŁDZIELNIA KSIĘGARSKA Z ODP. UDZ. W KATOWICACH

WYTWÓRNIA PRZYRZĄDÓW LABORATORYJNYCH

W GLIWICACH, UL. GÓRNYCH WAŁÓW 27 (oficyny). TEL. 20-10

WYKONUJE ZE SZKŁA NA ZAMÓWIENIE:

Aparaty do analizy gazów różnych typów, aparaty ekstrakcyjne Soxhleta, barometry rtęciowe, chłodnice, nasadki destylacyjne (deflegmatory), krany szklane różnych rodzajów, lejki, naczynia i aparaty szklane do badania olejów mineralnych wg norm polskich, kaliaparaty, polarymetryczne rurki, pompki wodociągowe, probówki, próżniomierze rtęciowe laboratoryjne, rozdzielacze z kranem, U-rurki, termoregulatory, wagowe naczyńka z doszlifowanymi nakrywkami i t. d. i t. d. oraz wszelkie naczynia i aparaty szklane laboratoryjne wg nadesłanych nam rysunków.

Naczynia laboratoryjne miarowe jak biurety wszelkich typów, cylindry miarowe, piknometry, pipety i t. p.

FABRYKA CHEMICZNA
JÓZEF DĄBROWSKI

KATOWICE — BIURO UL. KOŚCIUSZKI 43, FABRYKA UL. MIKOŁOWSKA 25

TELEFONY — BIURO: Nr. 362-35 i 362-49. FABRYKA: Nr. 348-46. SKRYTKA POCZTOWA 595

Produkuje: Lakiery spirytusowe modelowe, izolacyjne do celów elektrotechnicznych, do wypalania w piecu i schnące na powietrzu, lakiery nitro duco do natryskiwania samochodów.

Emalie syntetyczne do malowania mebli i podłóg. Farby olejne, gruntowe rdzochronne, minię ołowianą tartą w oleju lnianym, minię żelazową, pokost żywiczny, syntetyczny i czysto-lniany. Szpachtlówki, pasty do polerowania i wszelkie farby do specjalnych celów technicznych.

Zakupi w każdej ilości:

Octany butylu i amylu, glicerynę. — Kalafonię jasną, ciemną, kopale a to: Kongo, Manila, Damar. — Żywice syntetyczne i sztuczne jak żywice ftalowe, żywice fenylo-formaldehydowe. Olej lniany, olej chiński (tungowy), olej, rycynowy. — Terpentynę, stearynę, aceton, glikole. — Plastyfikatory i zmiękczacze. Tlenki żelaza, cynku i ołowiu. — Wysokoprocentowe barwiki pigmentowe i anilinowe. Octan kobaltu, sykatywy kobaltowe płynne. Wapno techniczne niegaszone w proszku.

OD REDAKCJI.

Artykuły i notatki prosimy nadsyłać w postaci jednostronnych maszynopisów, w dwu egzemplarzach. Maszynopis powinien posiadać margines z lewej strony. Pisownia z 1936 r. Proste wzory matematyczne należy podawać w tekście starannym ręcznym pismem. Złożone wzory matematyczne i strukturalne chemiczne prosimy podawać w formie nadającej się do wykonania kliszy drukarskiej, a więc pisane ręcznie tuszem na kalce lub białym bristolu.

Rysunki i wykresy należy wykonać tuszem na kalce lub białym bristolu, w powiększeniu od $1\frac{1}{2}$ do 3-krotnym, opisane tylko zwyczajnym ołówkiem; grubość linij powinna uwzględniać pomniejszenie. Miejsce dla rysunków i wykresów należy zaznaczyć w tekście liczbami porządkowymi.

Autorowie artykułów oryginalnych otrzymują bezpłatnie 50 odbitek. Za umieszczone artykuły i notatki wypłacamy honoraria autorskie; referaty z literatury naukowej obcej honorować będziemy wyższą stawką.

Redakcja zastrzega sobie prawo odrzucenia artykułów w razie uznania za nienadające się do druku, oraz prawo modyfikacji (w porozumieniu z autorem). Rękopisów nie zwraca się.

Przedruk dozwolony z podaniem źródła.

Prenumerata kwartalna: wynosi 300 zł.

Komplety IV rocznika do nabycia w administracji pisma po 400 zł.

Ceny ogłoszeń: według umowy.

Rachunek bieżący: P. K. O. Katowice, Nr. III — 5226.

CZAS ODNOWIĆ PRENUMERATĘ